

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/056946 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 295/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076819
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 12 日(12.09.2016)
- (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 2015-189405 2015 年 9 月 28 日(28.09.2015) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [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: 荒井 亨(ARAI, Toru); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 3-1-2-40 広尾ビル 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, 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, KW, 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: クロス共重合体及びその製造方法

(57) Abstract: Provided are a cross-copolymer having good molding processability as well as both excellent softness and heat resistance that is useful as a thermoplastic elastomer, and a method for producing the same. The present invention makes it possible to provide a cross-copolymer having good molding processability as well as both excellent softness and heat resistance by a method for producing a cross-copolymer comprising a step for the coordination polymerization and a step for the anionic polymerization of a cross-copolymer having a specific structure, especially by production under production conditions such that the molecular weight distribution of a copolymer obtained by a coordination polymerization step is within a specific range.

(57) 要約: 良好な成型加工性を有し、かつ優れた軟質性と耐熱性を合わせ有する、熱可塑性エラストマーとして有用なクロス共重合体及びその製造方法を提供することである。本発明によれば、特定の構造を有するクロス共重合体を配位重合工程とアニオン重合工程からなるクロス共重合体の製造方法、特に配位重合工程で得られる共重合体の分子量分布が特定の範囲であることを満たす製造条件で製造することにより良好な成型加工性を有し、かつ優れた軟質性と耐熱性を合わせ有するクロス共重合体を提供することができる。



WO 2017/056946 A1

明 細 書

発明の名称： クロス共重合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、良好な成型加工性を有し、軟質性、耐熱性が改善されたクロス共重合体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 配位重合により得られるエチレンー芳香族ビニル化合物（スチレン）ージビニルベンゼン共重合体マクロモノマーを用い、本マクロモノマーと芳香族ビニル化合物（スチレン）モノマーの存在下、アニオン重合を行うことを特徴とする共重合体の製造方法及び、本製造方法により得られるクロス共重合体は公知である（特許文献1、2）。クロス共重合体は、ソフトセグメントであるエチレンー芳香族ビニル化合物（スチレン）共重合体ブロックと、ハードセグメントである芳香族ビニル化合物（スチレン）重合体ブロックを有する分岐型のブロック共重合体であり、ソフトセグメントのみからなる共重合体と比較し、高い耐熱性と相溶性を示すことが出来る。特に特許文献2に示されるクロス共重合体はさらに軟質であり、また透明性に優れる特徴が有る。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO2000/037517号パンフレット

特許文献2：国際公開WO2007/139116号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] これらクロス共重合体においては、成形加工性（MFR）を維持しつつ軟質性と耐熱性を両立させる、または同じ軟質性、成形加工性（MFR）で耐熱性をさらに向上させるという課題がある。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、従来と比較し軟質

性と良成形加工性を有しつつ、改善された耐熱性を有するクロス共重合体及びこのようなクロス共重合体の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、クロス共重合体の製造方法、すなわち配位重合工程において、シングルサイト配位重合触媒を用い、オレフィン、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエンモノマーからマクロモノマー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製造し、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製造方法において、マクロモノマーの構造および割合を特定の範囲にすることで、優れた軟質性と成形加工性と耐熱性を共に満足するクロス共重合体を製造する方法に関する。さらに、特定の遷移金属化合物触媒と硼素助触媒を用い、特定の重合条件で製造することを特徴とする本クロス共重合体の製造方法である。ここで、クロス共重合体とは、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る。

発明の効果

[0006] 本発明により、優れた成型加工性を有しつつ軟質性と耐熱性を共に満足するクロス共重合体を、効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例1と比較例1で得られた共重合体の温度に対する貯蔵弾性率の変化を図示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 1. 本発明の概要

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クロス共重合体の製造方法において、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、マクロモノマーであるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエ共重合体を合成し、次にアニオン重合工程として、前記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を行い、かつ、下記（１）～（３）をすべて満たすことを特長とするクロス共重合体の製造方法である。

（１）エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエ共重合体マクロモノマーの芳香族ビニル化合物ユニット含量が１５モル％以上３０モル％以下、芳香族ポリエユニット含量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。

（２）エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエ共重合体マクロモノマーの重量平均分子量（ M_w ）が１０万以上２５万以下、分子量分布（ M_w/M_n ）が３．５以上６以下である。

（３）アニオン重合工程を経て得られるクロス共重合体中のエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエ共重合体マクロモノマー成分の質量割合が６０質量％以上９５質量％以下、好ましくは６５質量％以上９０質量％以下である。

[0009] さらに本発明は上記製造方法により得られるクロス共重合体であってさらに以下の（Ａ）～（Ｅ）の条件をすべて満足するクロス共重合体である。

（Ａ）Ａ硬度が５０以上８５以下、好ましくは５０以上８０以下、

（Ｂ）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。

（Ｃ）２００℃、荷重９８Ｎで求めたＭＦＲが５ｇ／１０分以上４０ｇ／１０分以下

（Ｄ）ゲル分が１質量％未満、好ましくは０．１質量％未満、

（Ｅ）ＤＭＡで測定した２０℃の貯蔵弾性率に対する１００℃の貯蔵弾性率の比が０．０５以上０．２以下

ここで、上記（１）～（３）のクロス共重合体の各製造条件をすべて満たすことで（Ａ）～（Ｅ）をすべて満足するクロス共重合体を得ることができる

。マクロモノマーの芳香族ビニル化合物ユニット含量が15モル%以上30モル%以下の条件を満たさない場合、軟質性が低下しA硬度の条件を満たすことが困難になる場合がある。芳香族ポリエンユニット含量が上記範囲より高い場合、クロス共重合体のMFR値が本願の規定する値より低下し成型加工性が悪くなる可能性があり、またゲル分が上記条件を満たさない可能性も懸念される。芳香族ポリエンユニット含量が上記範囲より低い場合、クロス共重合体としての力学物性が低下してしまう。マクロモノマーの重量平均分子量(Mw)が上記値より低いと力学物性及び耐熱性が低下してしまい、高いと成型加工性が低下してしまい、MFR値が上記規定値以下に低下する場合がある。分子量分布(Mw/Mn)が上記規定より小さい場合、特に本願の規定する耐熱性(20℃の貯蔵弾性率に対する100℃の貯蔵弾性率の比)を満たすことが困難となる。アニオン重合工程を経て得られるクロス共重合体中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マクロモノマー成分の質量割合が上記値より低いと軟質性が失われてしまい、上記値より高いとクロス共重合体としての力学物性が低下してしまう場合がある。

[0010] 2. クロス共重合体の説明

以下、本発明のクロス共重合体について説明する。本クロス共重合体は、マクロモノマーに由来する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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有する共重合体であり、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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合している構造を有することを特徴としている。

[0011] 2-1. NMRによるクロス共重合体の構成の証明

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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合していることは、以下の観察可能な現象で証明できる。ここでは代表的なエチレンーstyreneジビニルベンゼン共重合体鎖とポリstyrene鎖がジビニルベンゼンユニットを介して結合している例について示す。すなわち配位重合工程で得られたエ

チレンースチレンージビニルベンゼン共重合体マクロモノマーと、本共重合体とスチレンモノマーの存在下でのアニオン重合を経て得られるクロス共重合体の $^1\text{H-NMR}$ （プロトンNMR）を測定し、両者のジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）のピーク強度を適当な内部標準ピーク（エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体に由来する適当なピーク）を用いて比較する。ここで、クロス共重合体のジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）のピーク強度（面積）が、エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体マクロモノマーのジビニルベンゼンユニットの同ピーク強度（面積）と比較して50%未満、好ましくは20%未満である。アニオン重合（クロス化工程）の際にスチレンモノマーの重合と同時にジビニルベンゼンユニットも共重合し、エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖がジビニルベンゼンユニットを介して結合されるために、アニオン重合後のクロス共重合体ではジビニルベンゼンユニットのビニル基の水素（プロトン）のピーク強度は大きく減少する。実際にはジビニルベンゼンユニットのビニル基の水素（プロトン）のピークはアニオン重合後のクロス共重合体では実質的に消失している。詳細は公知文献「ジビニルベンゼンユニットを含有するオレフィン系共重合体を用いた分岐型共重合体の合成」、荒井亨、長谷川勝、日本ゴム協会誌、p 382、vol. 82（2009）に記載されている。

[0012] 2-2. ソックスレー抽出によるクロス共重合体の構成の証明

別な観点から、本クロス共重合体において、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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合している（一例としてエチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖がジビニルベンゼンユニットを介して結合している）ことは、以下の観察可能な現象で証明できる。すなわち本クロス共重合体に対し、適当な溶媒を用いソックスレー抽出を十分な回数行った後においても、含まれるエチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖を分別することができない。通常、本クロス共重合

体に含まれるエチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体鎖と同一組成のエチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体とポリstyレンは、沸騰アセトンによるソックスレー抽出を行うことで、アセトン不溶部としてエチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体に、アセトン可溶部としてポリstyレンに分別できる。しかし、本クロス共重合体に同様のソックスレー抽出を行った場合、アセトン可溶部として本クロス共重合体に含まれる比較的少量のポリstyレンホモポリマーが得られるが、大部分の量を占めるアセトン不溶部には、NMR測定を行うことでエチレンーstyレンージビニルベンゼン共重合体鎖とポリstyレン鎖が共に含まれていることが示され、これらはソックスレー抽出で分別することができないことがわかる。これについてもその詳細は公知文献「ジビニルベンゼンユニットを含有するオレフィン系共重合体を用いた分岐型共重合体の合成」、荒井亨、長谷川勝、日本ゴム協会誌、p 382、vol. 82 (2009)に記載されている。

[0013] 2-3. 本発明のクロス共重合体を規定する表現

以上から本発明のクロス共重合体を規定する表現としては、クロス共重合体は、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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有し、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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエンユニットを介して結合している構造を有する共重合体である。本クロス共重合体には、比較的少量の芳香族ビニル化合物（ポリstyレン）ホモポリマーが含まれていても良い。

さらに好ましくは以下の（１）～（３）の条件をすべて満たす共重合体である。

（１）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の芳香族ビニル化合物ユニット含量が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。

（２）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の重量平均

分子量 (M_w) が 10 万以上 25 万以下、分子量分布 (M_w/M_n) が 3.5 以上 6 以下である。

(3) アニオン重合工程を経て得られるクロス共重合体中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成分の質量割合が 60 質量%以上 95 質量%以下、好ましくは 65 質量%以上 90 質量%以下である。

[0014] さらに別な観点から、本クロス共重合体を説明する。本クロス共重合体は、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って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を合成し、次にアニオン重合工程として、こ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によるアニオン重合により製造される共重合体である。アニオン重合工程において使用される芳香族ビニル化合物モノマーとしては、配位重合工程で重合液中に残留する未反応モノマーを用いても、これに新たに芳香族ビニル化合物モノマーを添加しても良い。重合液へのアニオン重合開始剤の添加により、アニオン重合が開始されるが、この場合重合液中に、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の芳香族ポリエンユニットと比較し、圧倒的に多く含まれる芳香族ビニル化合物モノマーから実質的にアニオン重合が開始し、芳香族ビニル化合物モノマーを重合しながら、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の芳香族ポリエンユニットのビニル基も共重合しつつ、重合は進行する。そのため、得られるクロス共重合体は、公知文献及び当業者の知識からは、主鎖である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クロス鎖である芳香族ビニル化合物重合体鎖がグラフトスルー形式で結合した構造（交差結合）が多く含まれると考えられる。

[0015] 以上から本発明のクロス共重合体を規定する表現としては、本発明の共重合体は、上記の共重合体であって、且つ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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖のグラフトスルー共重合体である。

[0016] 本発明のクロス共重合体を規定する上記表現によるクロス共重合体は、さらに上記の（Ａ）～（Ｅ）の条件をすべて満足するクロス共重合体である。

[0017] ３．配位重合工程

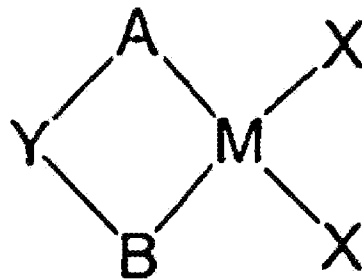
３－１．シングルサイト配位重合触媒

３－１－１．遷移金属化合物

本発明はさらに、配位重合工程において、一般式（１）または（６）で示される遷移金属化合物を含む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本発明のクロス共重合体の製造方法である。

[0018] （一般式（１））

[化1]



一般式（１）

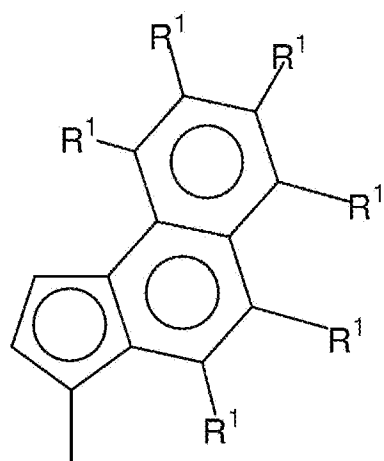
[0019] 式中、Ａ、Ｂは同一でも異なっていてもよく、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。ここで置換ベンゾインデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基とは、置換可能な水素の１個以上が炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数７～２０のアルキルアリール基、ハロゲン原子、 OSiR_3 基、 SiR_3 基または PR_2 基（Ｒはいずれも炭素数１～１０の炭化水素基を表す）で置換されたベンゾインデニル基、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。

[0020] 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。

[0021] なお、下記の一般式(2)、(3)、(4)において $R^1 \sim R^3$ 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、 $OSiR_3$ 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)である。 R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士は互いに同一でも異なってもよく、また、隣接する R^1 、 R^2 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。

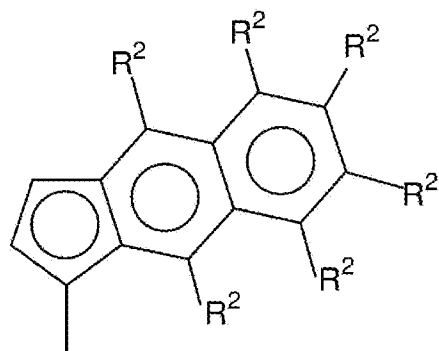
[0022] [化2]



一般式(2)

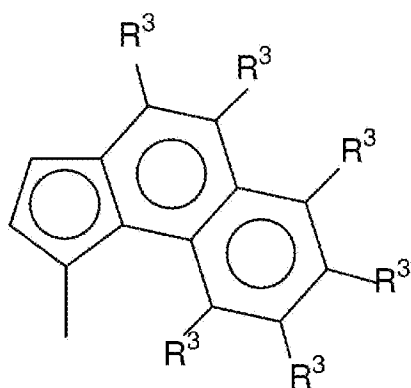
[0023]

[化3]



一般式(3)

[0024] [化4]

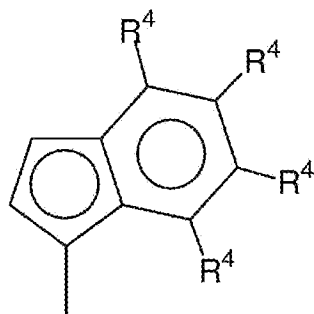


一般式(4)

[0025] 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。

[0026] 下記の一般式(5)において R^4 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、 $OSiR_3$ 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）である。 R^4 同士は互いに同一でも異なってもよい。

[0027] [化5]



一般式(5)

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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、リン原子、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、リン原子、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。

[0031] 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。

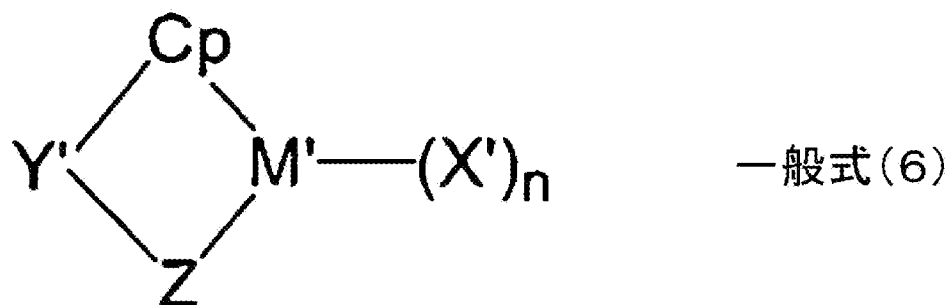
Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

[0032] 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。

[0033] (一般式(6))

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。

[0034] [化6]



[0035] 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7～20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、C p、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、WO 99 / 14221 号公報 E P 4 16815 号公報、US 6254956 号公報に記載されている。

[0036] 3 - 1 - 2. 助触媒

本製造方法の配位重合工程においては、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。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を用いた場合、特に芳香族ビニル化合物や芳香族ポリエンに対する共重合性が高く、効率的に共重合が可能でまた活性も高く好ましい。クロス共重合体中のゲル分も十分に低く、本発明の条件を満たすことができる。

[0037] 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(硼素助触媒)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(硼素助触媒)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。

[0038] 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。

[0039] 本発明において、本製造方法の配位重合工程で用いる硼素助触媒としては、従来遷移金属化合物と組み合わせて用いられている硼素助触媒を用いるのが好ましい。硼素助触媒を用いることで、前記本発明のクロス共重合体の条件(2)、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の重量平均分子量(Mw)が10万以上25万以下、分子量分布(Mw/Mn)が3.5以上6以下である、分子量分布が大きいクロス共重合体を容易に得ることができるメリットがある。一方、メチルアルミノキサン等のアルモキサンを助触媒として用いた場合、特に分子量分布が3.5未満となってしまうため、配位重合中重合温度等の重合条件を大きく変化させたり、重合を条件の異なる多段重合にしたり、重合途中で連鎖移動剤を添加する等の複雑な手法により分子量分布を大きくする必要がある。このような本発明に好適な硼素助触媒は、例えばH03-207703号公開公報、H05-194641号公開公報、H08-034809号公開公報、H08034810号公開公報、H.H.Brintzinger, D.Fischer, R.Muelhaupt, R.Rieger, R.Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283、EP558158、US5348299、EP426637に記載されている。

[0040] このような例としては、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート {トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート}、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリル）フェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-エチルフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス-3, 5-ジメチルフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス-3, 5-ジメチルフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス-3, 5-ジメチルフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス-2, 4-ジメチルフェニルボレート、アニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（*p*-トリル）ボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（*m*-トリル）ボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N'-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N'-2, 4, 5-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N'-2, 4, 5-ペンタエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、ジ-（イソプロピル）アンモニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、ジ-シクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテ

トラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（m-トリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トロピリウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トロピリウムテトラキス（m-トリル）ボレート、トロピリウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート等である。これらの中で最も好ましい硼素助触媒は、硼素とこれに結合するフッ素置換芳香族基を有する硼素助触媒である。そのような例としては、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート {トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート}、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、N, N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。ここではフッ素置換芳香族基の例としてフェニル基の場合を例示したが、同様にフッ素置換したナフチル基等の縮合芳香族基であっても好ましく用いることができる。さらに用いられる硼素助触媒がボレート助触媒であることが、より高い活性を与えるため好ましい。ここで、ボレート助触媒とは、硼素を含むアニオン（ボレート）と対カチオンを含む硼素助触媒である。

[0041] これら硼素助触媒を用いるにあたって、公知の有機アルミニウム化合物を同時に用いても差し支えない。特に硼素助触媒を用いる場合、重合系内に含まれる水等の重合に悪影響を与える不純物の除去に、有機アルミニウム化合物の添加は有効である。このような有機アルミニウム化合物の例としては、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムが例示できる。硼素助触媒に対するこれら

有機アルミニウムの使用量は硼素に対するアルミニウムモル比で一般的には 1 ～ 1 0 0 0 の範囲で、好ましくは 1 ～ 1 0 0 の範囲で用いられる。

[0042] 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 . 0 1 ～ 1 0 0 の比で用いられるが、好ましくは 0 . 1 ～ 1 0 、特に好ましくは 1 で用いられる。0 . 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、1 0 0 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。本クロス共重合体及びその製造方法の詳細は、その全体の記載をそれぞれ出典明示によりここに援用する、WO 2 0 0 0 / 3 7 5 1 7、またはWO 2 0 0 7 / 1 3 9 1 1 6 に記載されている。

[0043] 3 - 2 . モノマー

本発明において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、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。

[0044] 本発明に用いられる芳香族ポリエンとは、1 0 以上 3 0 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。

[0045] 3 - 3 . 重合方法

本配位重合工程でオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体またはオレフィン-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。

[0046] 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出来る。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。

[0047] 重合温度は、 0°C ～ 200°C が適当である。 0°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。

[0048] 驚くべきことに本発明のクロス共重合体は、良好な流動性（成型加工性）を示しつつ、室温で軟質、低結晶性、かつゲル分が少なく、さらに耐熱性が高いという特長を有する。具体的にはA硬度が 50 以上 85 以下、好ましくは 50 以上 80 以下、かつクロス共重合体の 0°C ～ 150°C までに観測される結晶融解熱（ ΔH ）の総和が 25 J/g 以下であり、かつ 200°C 、荷重 9.8 N で求めたMFRが 5 g/10分 以上 40 g/10分 以下、ゲル分が 1 質

量%未満、好ましくは0.1質量%未満である。そして耐熱性、すなわちDMAで測定した20℃の貯蔵弾性率に対する100℃の貯蔵弾性率の比が0.05以上0.2以下であるという特長を有する。つまり高温下で貯蔵弾性率の低下が少なく高い貯蔵弾性率を維持する。また本発明のクロス共重合体は、良好な力学物性すなわち引張り試験における10MPa以上の破断点応力、300%以上の破断点伸びを示すことができる。

[0049] 本発明のクロス共重合体の製造方法は、上記の製造方法に加えさらに、配位重合工程において、少なくとも一般式(1)で示される遷移金属化合物と硼素助触媒からな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。用いられる硼素助触媒がボレート助触媒であることがさらに好ましい。本発明のクロス共重合体の耐熱性は、上記マクロモノマー（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）の比較的広い分子量分布、具体的には M_w/M_n 比が3.5以上、6以下であることにより発現することが可能となる。本硼素助触媒を用いることで、高い重合活性、共重合能力を示しつつ、分子量分布が本発明の条件を満たす範囲のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を容易に得ることができる。

[0050] 4. アニオン重合工程（クロス化工程）

アニオン重合工程では、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。

[0051] アニオン重合を行う場合の溶媒は、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。

[0052] 本発明において、芳香族ビニル化合物モノマーとアニオン重合開始剤を加える順序は任意である。すなわち重合溶液に芳香族ビニル化合物モノマーを添加し攪拌した後にアニオン重合開始剤を添加しても、アニオン重合開始剤

を添加した後に芳香族ビニル化合物モノマーを添加してもよい。本発明のクロス共重合体は、本発明が規定する特定の製造法により得られる共重合体であるので、その構造は任意である。重合温度は、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 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、 150°C 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、 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 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 $1\sim 30$ 気圧、特に工業的に特に好ましくは、 $1\sim 10$ 気圧である。

[0053] 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。

実施例

[0054] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] 1. 分析、評価方法

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。

[0056] (1H-NMRスペクトル)

共重合体中のオレフィンや芳香族ビニル化合物の各ユニット含量の決定は、 1H-NMR で行い、機器は日本電子社製 $\alpha-500$ を用いた。重1, 1

、2,2-テトラクロロエタンに溶解し、室温で溶解する場合は測定は室温で、室温で溶解しない場合は測定は80～100℃で行った。公知の手法により、得られた各ユニット由来のピークの面積を比較して各ユニット含量や組成を求めた。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に含まれ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質量割合及び収量も、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組成とアニオン重合工程を経て得られるクロス共重合体の組成を比較することで求めることができる。アニオン重合工程で得られるポリスチレン鎖の質量%も同様にして求めることができる。

[0057] (ガスクロマトグラフィ分析)

共重合体中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。

[0058] (分子量測定)

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 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を求めた。測定は以下の条件で行った。

[0059] 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℃

検出器: RI

溶媒: THF

送液流量: 1.0 ml/min.

サンプル濃度: 0.1 質量/vol%

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-8121GPC/HTを用い、カ

ラムはTSKg e IGMHHR-H (20) HT、 $\phi 7.8 \times 300 \text{ mm}$ 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： $100 \mu\text{L}$

送液流量： 1.0 ml/min 。

[0060] (DSC測定)

DSC測定は、セイコー電子社製DSC 6200を用い、窒素気流下で行った。すなわち樹脂 10 mg を用い、アルミナ 10 mg 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 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から 240°C まで昇温した後に $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で -120°C まで冷却した。その後 240°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら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。

[0061] (サンプルシート作成)

物性評価用の試料は加熱プレス法（温度 250°C 、時間5分間、圧力 50 kg/cm^2 ）により成形した各種厚さ（0.3、1.0、2.0 mm）のシートを用いた。

[0062] (粘弾性測定)

加熱プレス法により得た厚み約0.3 mmのフィルムから測定用サンプル（ $8 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ）を切り出し、動的粘弾性測定装置（レオメトリックス社RSA-III）を使用し、周波数 1 Hz 、温度領域 $-50^\circ\text{C} \sim +250^\circ\text{C}$ の範囲で測定し、貯蔵弾性率、損失弾性率、タンジェント δ 値、サンプルの残留伸び（ δL ）を求めた。

測定に関わるその他測定パラメーターは以下の通り。

測定周波数 1 Hz

昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$

サンプル測定長 10 mm

Test Type = Dynamic Temperature Ramp (DTempRamp)

Initial Static Force 5.0g

Auto Tension Sensitivity 1.0g

Max Auto Tension Rate 0.033mm/s

Max Applied Strain 1.5%

Min Allowed Force 1.0g

本明細書において、貯蔵弾性率（ E' ）や損失弾性率（ E'' ）は例えば $1.35E+07Pa$ や $3.10E+08Pa$ のように表記する。ここで、 $1.35E+07Pa$ は、 $1.35 \times 10^7 Pa$ であり、 $3.10E+08Pa$ は、 $3.10 \times 10^8 Pa$ である。

[0063] （引張試験）

JIS K-6251 に準拠し、厚さ 1.0mm のシートを 2 号 1 / 2 号型テストピース形状にカットし、島津製作所 AGS-100D 型引張試験機を用い、引張速度 500mm/min にて測定した。

[0064] （A 硬度）

2mm 厚シートを重ねて、JIS K-7215 プラスチックのデュロメーター硬度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。なお、この硬度は瞬間値である。

[0065] （MFR）

JIS K7210 に従い、200℃、荷重 98N の条件下で求めた。

[0066] （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。

ゲル量 = 網袋に残留したポリマーの質量 / はじめのポリマー質量 × 100

[0067] 2. 実施例・比較例

〔実施例 1〕

攪拌機、加熱冷却用ジャケット付き 50 L 重合缶を使用し、溶媒であるメチルシクロヘキサン（丸善石油化学社製）21.2 kg、スチレンモノマー 3.2 kg 及びジビニルベンゼン 91 mmol を仕込み、内温 70℃にて加熱攪拌した。乾燥窒素ガスを約 100 L 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、内温を約 85℃に昇温し、トリイソブチルアルミニウム 50 mmol を加え、ただちにエチレンを導入した。圧力 0.40 MPa（0.30 MPa G）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、トリイソブチルアルミニウム 1 mmol、触媒として、*rac*-イソプロピリデンビス（4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライド 100 μ mol、B 系助触媒として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 110 μ mol を含むトルエン溶液 30 ml からなる触媒液を窒素圧によりオートクレーブ中に加え配位重合工程を開始した。内温を 95℃、圧力は 0.40 MPa に維持しながら重合を実施した。所定のエチレン積算流量でエチレン供給を停止、圧力を開放しつつオートクレーブを 70℃まで急冷した。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、分子量を求めた。重合缶に *n*-ブチルリチウム 60 mmol を添加し、70℃を維持しながらアニオン重合工程を行うことでクロス共重合体を合成した。得られた重合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、クロス共重合体を回収した。このクロス共重合体を、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。

[0068] 〔実施例 2～3〕

実施例 1 と同様の手順で、表 1 に示す重合条件で重合を実施した。

[0069] 〔比較例 1～3〕

実施例 1 と同様の手順で、表 1 に示す重合条件で、ただし、助触媒として

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの代わりにMMAO（モディファイドMAO、東ソーファインケム社製）を使用し、重合を実施した。

[0070] [表1]

表 1	配位重合工程									アニオン重合工程		
	触媒 μ mol	MAO助触媒 mmol	B系助触媒 μ mol	スチレン kg	溶媒 kg	温度 °C	エチレン MPa	DVB mmol	エチレン 消費量 L	BuLi mmol	収量 kg	
実施例 1	100	-	110	3.2	MCH:21.2	95	0.40	91	1300	60	4.9	
実施例 2	120	-	130	3.2	CH:21.3	85	0.40	91	1000	60	4.4	
実施例 3	120	-	130	2.3	CH:21.3	95	0.49	87	1600	60	4.3	
比較例 1	100	80	-	3.2	CH:21.3	90	0.40	91	1200	240	4.7	
比較例 2	100	80	-	2.8	CH:21.6	85	0.42	67	1400	220	4.5	
比較例 3	100	60	-	2.8	CH:21.6	75	0.42	67	1300	220	4.4	

[0071] 各実施例、比較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、およびアニオン重合工程を経て得られたクロス共重合体の分析結果を表2に、クロス共重合体の評価結果を表3、4に示す。本実施例1～3で得られたクロス共重合体のジビニルベンゼンユニットのビニル基水素（プロトン）ピーク強度（面積）が、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ジビニルベンゼンユニットの同ピーク強度（面積）と比較して20%未満であった。実際にはジビニルベンゼンユニットのビニル基の水素（プロトン）ピークはアニオン重合後のクロス共重合体では実質的に消失していた。

[0072]

[表2]

表 2	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%)
	スチレン含量 mol%	DVB含量 mol%	Mw /10 ⁴	Mw/Mn	PS 質量%	PS Mw /10 ⁴	PS Mw/Mn	
実施例1	23.8	0.065	15.8	3.9	26	4.0	1.2	74
実施例2	26.3	0.068	17.8	4.1	34	3.6	1.2	66
実施例3	16.0	0.060	10.3	3.8	20	3.5	1.1	80
比較例1	25.2	0.060	14.5	2.7	26	2.4	1.2	74
比較例2	22.0	0.060	19.5	2.8	22	2.5	1.3	78
比較例3	23.2	0.060	23.0	3.0	21	2.7	1.2	79

[0073]

[表3]

表3	DSC		粘弾性		
	Tm °C	ΔH J/g	E' (Pa)		E' ratio 100°C/20°C
			20°C	100°C	
実施例1	- ☆	- ※	1.35E+07	1.08E+06	0.080
実施例2	- ☆	- ※	6.25E+07	6.00E+06	0.096
実施例3	- ☆	- ※	2.00E+07	1.15E+06	0.058
比較例1	- ☆	- ※	1.00E+07	3.50E+05	0.035
比較例2	- ☆	- ※	1.50E+07	6.30E+05	0.042
比較例3	- ☆	- ※	1.40E+07	1.00E+06	0.071
比較例4	- ☆	- ※	3.10E+08	4.50E+06	0.015
比較例5	65	60	2.00E+07	5.00E+04	0.003

- ☆ 結晶融解熱が10J/g以上のピークは観察されなかった。
 - ※ 結晶融解熱の総和は10J/g以下であった。

[0074] [表4]

表4	A硬度	破断点応力	破断点伸び	初期引張 弾性率	MFR	ゲル分 質量%
		MPa	%	MPa	200°C 98N g/10min	
実施例1	64	14	740	6.0	23	0.1未満
実施例2	74	17	650	10.0	7	0.1未満
実施例3	75	16	810	11.0	9	0.1未満
比較例1	60	12	700	5.8	30	0.1未満
比較例2	65	21	970	5.0	9	0.1未満
比較例3	63	25	870	4.7	2	0.1未満
比較例4	83	18	650	23.0	5	
比較例5	72	20	750	7.7	9	

[0075] 実施例1～3で得られたクロス共重合体はいずれも軟質性（A硬度）、低結晶性、流動性（成型加工性）、低ゲル分であり、高い耐熱性（20°Cの貯蔵弾性率に対する100°Cの貯蔵弾性率の比）を示すことがわかる。またいずれのクロス共重合体も、本発明の製造方法の条件を満たした製造条件で得られている。一方、比較例1～3の共重合体はMAO（アルモキサン）を助触媒とした製造方法で得られ、そのエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体マクロモノマーの分子量分布（Mw/Mn）は本発明の条件を満たしていない。比較例1、2で得られたクロス共重合体は軟質性（A硬度）、低結晶性、流動性（成型加工性）、低ゲル分であるが、耐熱性が低い。比較例3で得られたクロス共重合体は高い耐熱性を有するものの、MFR値が低く成型加工性が低い。図1には実施例1及び比較例1で得られたクロス共重合体の

粘弾性測定で得られた温度と貯蔵弾性率の関係を示す。

また比較例 4、5 としてそれぞれ市販の S E P S（A 硬度 83）及びエチレン-オクテン共重合体（A 硬度 72 の物性及び耐熱性を示す。これら樹脂も耐熱性が低い。

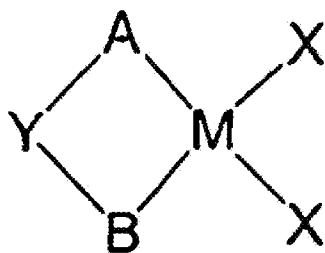
産業上の利用可能性

[0076] 本発明のクロス共重合体は、良好な成型加工性を有し、かつ軟質性と耐熱性を満足するために、熱可塑性エラストマーとしてより有用である。

請求の範囲

- [請求項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クロス共重合体の製造方法において、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、マクロモノマーである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を合成し、次にアニオン重合工程として、前記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を行い、かつ、下記（１）～（３）をすべて満たすことを特徴とするクロス共重合体の製造方法。
- （１）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マクロモノマーの芳香族ビニル化合物ユニット含量が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。
- （２）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マクロモノマーの重量平均分子量（ M_w ）が１０万以上２５万以下、分子量分布（ M_w/M_n ）が３．５以上６以下である。
- （３）アニオン重合工程を経て得られるクロス共重合体中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マクロモノマー成分の質量割合が６０質量％以上９５質量％以下である。
- [請求項2] 配位重合工程において、一般式（１）または（６）で示される遷移金属化合物を含む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記載の製造方法。

[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、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。

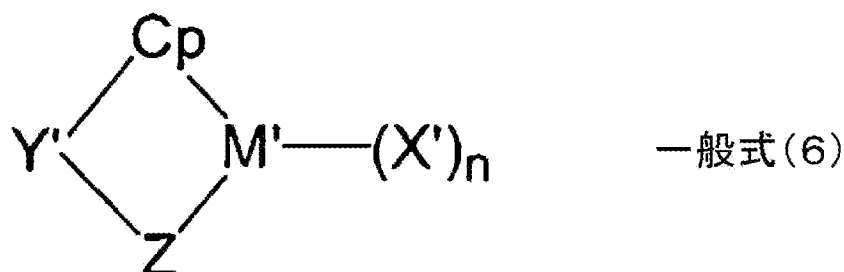
YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～15の炭化水素基（本置換基には他に1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、または珪素原子を含んでもよい）を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、または硼素基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yは環状構造を有していてもよい。

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 ～ 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も同一でもよい。また、Y' は環状構造を有していてもよい。

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。

[請求項3] 配位重合工程において、一般式(1)で示される遷移金属化合物と硼素助触媒を含む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記載の製造方法。

[請求項4] 用いられる硼素助触媒がボレート助触媒であることを特徴とする請求項3記載の製造方法。

[請求項5] 請求項1～4いずれか記載の製造方法により得られるクロス共重合体であって、さらに以下の(A)～(E)の条件をすべて満足するクロス共重合体。

(A) A硬度が50以上85以下、

(B) 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、

(C) 200℃、荷重98 Nで求めたMFRが5 g/10分以上40 g/10分以下、

(D) ゲル分が1質量%未満、

(E) DMAで測定した20℃の貯蔵弾性率に対する100℃の貯蔵弾性率の比が0.05以上0.2以下。

[請求項6] 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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有し、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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖が芳香族ポリエ

ンユニットを介して結合している構造を有する共重合体であり、以下の（１）～（３）の条件をすべて満たすクロス共重合体。

（１）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の芳香族ビニル化合物ユニット含量が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。

（２）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の重量平均分子量（ M_w ）が１０万以上２５万以下、分子量分布（ M_w/M_n ）が３．５以上６以下である。

（３）アニオン重合工程を経て得られるクロス共重合体中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成分の質量割合が６０質量％以上９５質量％以下である。

[請求項７] 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鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖のグラフトスルー共重合体である、請求項６に記載のクロス共重合体。

[請求項８] 請求項６または７記載のクロス共重合体であって、さらに以下の（Ａ）～（Ｅ）の条件をすべて満足するクロス共重合体。

（Ａ）Ａ硬度が５０以上８５以下、

（Ｂ）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、

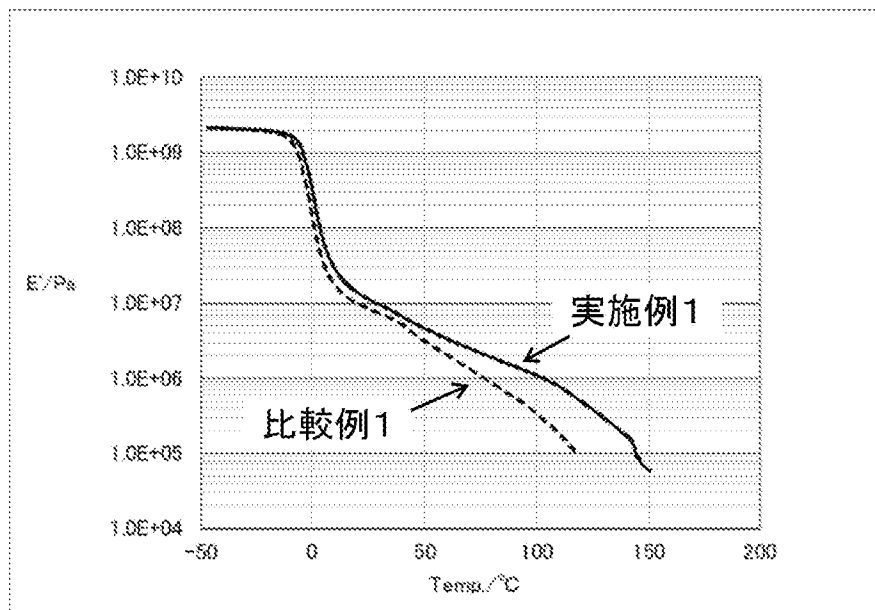
（Ｃ）２００℃、荷重９８Ｎで求めたＭＦＲが５ｇ／１０分以上４０ｇ／１０分以下

（Ｄ）ゲル分が１質量％未満、

（Ｅ）ＤＭＡで測定した２０℃の貯蔵弾性率に対する１００℃の貯蔵弾性率の比が０．０５以上０．２以下。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	WO 2000/37517 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 June 2000 (29.06.2000), claims; pages 16 to 28, 32 to 37; examples; fig. 1 & US 2002/0161130 A1 claims; paragraphs [0088] to [0131], [0151] to [0195]; examples; fig. 1 & EP 1170313 A1 & CN 1331706 A	1-3, 6, 7 4, 5, 8
X A	JP 2013-202133 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 October 2013 (07.10.2013), claims; examples (Family: none)	1, 2, 6, 7 3-5, 8

☒ 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
01 November 2016 (01.11.16)

Date of mailing of the international search report
08 November 2016 (08.11.16)

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/JP2016/076819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/139116 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 December 2007 (06.12.2007), entire text & US 2009/0263604 A1 whole document & EP 2022806 A1 & CN 101454365 A	1-8
A	JP 2009-185208 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text (Family: none)	1-8
P,X P,A	WO 2015/174485 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 November 2015 (19.11.2015), claims; examples (Family: none)	1, 2, 6, 7 3-5, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	WO 2000/37517 A1 (電気化学工業株式会社) 2000.06.29, 請求の範囲、16-28頁、32-37頁、実施例、図1 & US 2002/0161130 A1, Claims, [0088]-[0131], [0151]-[0195], Examples, FIG.1 & EP 1170313 A1 & CN 1331706 A	1-3, 6, 7 4, 5, 8
X A	JP 2013-202133 A (電気化学工業株式会社) 2013.10.07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7 3-5, 8

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

01.11.2016

国際調査報告の発送日

08.11.2016

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)

大久保 智之

4 J

3446

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	WO 2007/139116 A1 (電気化学工業株式会社) 2007. 12. 06, 全文 & US 2009/0263604 A1, whole document & EP 2022806 A1 & CN 101454365 A	1-8
A	JP 2009-185208 A (電気化学工業株式会社) 2009. 08. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, X P, A	WO 2015/174485 A1 (電気化学工業株式会社) 2015. 11. 19, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7 3-5, 8