(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-7744
(P2021-7744A)
(43)公開日　令和3年1月28日(2021.1.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A63B 37/00	(2006.01)	A63B	37/00	526	4J100
C08F 210/02	(2006.01)	A63B	37/00	312	
C08F 8/12	(2006.01)	A63B	37/00	616	
		C08F	210/02		
		C08F	8/12		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 34 頁）

(21)出願番号　特願2020-112734 (P2020-112734)
(22)出願日　令和2年6月30日 (2020.6.30)
(31)優先権主張番号　特願2019-122924 (P2019-122924)
(32)優先日　令和1年7月1日 (2019.7.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　303060664
日本ポリエチレン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(71)出願人　596133485
日本ポリプロ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(74)代理人　110001508
特許業務法人　津国
(72)発明者　上松　正弘
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目３番２号
日本ポリエチレン株式会社内

Ｆターム(参考)　4J100 AA02P AL03Q AR11R CA04 CA05
DA01 DA04 DA24 DA41 FA09
FA19 FA28 FA29 GC04 GC07
GC25 HA08 HC71 HD16 HE07
HE14 JA57

(54)【発明の名称】ゴルフボール用樹脂

(57)【要約】
【課題】　優れた耐摩耗性を有し、かつ耐摩耗性、反発弾性、硬度のバランスが良好なゴルフボール用樹脂を提供する。
【解決手段】　エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であるアイオノマーを含む、ゴルフボール用樹脂である。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度である
アイオノマーを含む、ゴルフボール用樹脂。
【請求項２】
前記共重合体（Ｐ）の^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０個以下であることを特徴とする、請求項１に記載のゴルフボール用樹脂。
【請求項３】
前記共重合体（Ｐ）の^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５個以下であることを特徴とする、請求項１に記載のゴルフボール用樹脂。
【請求項４】
前記共重合体（Ｐ）が、共重合体中に前記構造単位（Ｂ）を２～２０ｍｏｌ％含むことを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載のゴルフボール用樹脂。
【請求項５】
前記構造単位（Ａ）が、エチレンに由来する構造単位であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載のゴルフボール用樹脂。
【請求項６】
前記共重合体（Ｐ）が周期表第８～１１族の遷移金属を含む遷移金属触媒を用いて製造されることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載のゴルフボール用樹脂。
【請求項７】
前記遷移金属触媒がリンスルホン酸又はリンフェノール配位子とニッケル又はパラジウムからなる遷移金属触媒であることを特徴とする、請求項６に記載のゴルフボール用樹脂。
【請求項８】
請求項１～請求項７に記載のゴルフボール用樹脂を含むことを特徴とする、ゴルフボール用樹脂組成物。
【請求項９】
請求項１～請求項８に記載のゴルフボール用樹脂又はゴルフボール用樹脂組成物を含むことを特徴とする、ゴルフボール。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、耐摩耗性が良好なゴルフボール用樹脂及び該ゴルフボール用樹脂を用いたゴルフボールに関するものであり、さらに詳しくは耐摩耗性、反発弾性、硬度のバランスに優れたゴルフボールを提供することができる樹脂として好適なアイオノマーに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、ゴルフボール用樹脂として、アイオノマーが広く用いられている。このアイオノマーは、例えばエチレンのようなオレフィンと、アクリル酸、メタクリル酸、或いはマレイン酸等のような不飽和カルボン酸からなるイオン性共重合体の酸性基のある部分を、ナトリウム、亜鉛などのような金属イオンによって中和したものである（特許文献１）。強靭で反発弾性と硬度のバランスに優れた性質を有し、ゴルフボール用樹脂として好適なものとされている。競技者によって要求されるボールの特性により使用箇所に違いはあるも

のの、ゴルフボールが通常有する２層以上の層のうち、コアと呼ばれる内側の構造、カバーと呼ばれる外側の構造のいずれにも、アイオノマーは用いられる。

【０００３】

現在、市販されているアイオノマーとしては、Ｄｕｐｏｎｔ社が開発したエチレン－メタクリル酸共重合体のナトリウム塩や亜鉛塩「Ｓｕｒｌｙｎ（登録商標）」、及び、三井・ダウポリケミカル社が販売している「ハイミラン（登録商標）」等が知られている。

【０００４】

しかしながら、これら現在市販されているアイオノマーに用いられるベース樹脂のエチレン－不飽和カルボン酸共重合体には、いずれも、エチレンと不飽和カルボン酸等の極性基含有モノマーを、高圧ラジカル重合法により重合した極性基含有オレフィン共重合体が用いられている。この、高圧ラジカル重合法で製造される極性基含有オレフィン共重合体の分子構造は、図１に示すイメージ図のように、多くの長鎖分岐及び短鎖分岐を不規則に有する構造であり、強度や耐摩耗性が不十分であるという欠点がある。

【０００５】

飛距離が出るため初心者に好まれるディスタンス系と呼ばれるボールはカバー部にアイオノマーを用いるため、アイオノマーに耐摩耗性が要求される。耐摩耗性の向上を目的として、アイオノマーにポリエチレン及びエポキシ基含有ポリエチレン又はポリエチレンワックスをブレンドする手法（特許文献２）が開示されている。その他の樹脂をブレンドする方法としては、アイオノマーにゴム成分をブレンドしパーオキサイドで架橋する手法（特許文献３）も開示されている。これらの手法は、耐摩耗性の他にもゴルフボールに本来要求される反発弾性、硬度などのパラメーターを考慮して行われなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】米国特許第３２６４２７２号明細書

【特許文献２】特開２０００－１０２６２８号公報

【特許文献３】特開２００３－２０６３７６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

ゴルフは広く一般にも行われるようになっている競技でありボールに対する需要も幅広く多いものである。しかし、その素材として現在用いられているアイオノマーは、高圧ラジカル重合法により重合した極性基含有オレフィン共重合体をベース樹脂としたものであるため強度や耐摩耗性に制限があった。従来のアイオノマー単独で反発弾性と硬度に加え、耐摩耗性も満足するようなゴルフボール用樹脂を設計することは困難であった。一方で複数の樹脂をブレンドする方法も、特許文献２記載のものは耐摩耗性と硬度に関しての情報のみで反発弾性を含めた物性バランスに関する記載はなく、特許文献３記載のものは耐摩耗性の向上が十分ではないため、十分な物性を備えたものではなかった。さらに、これらのブレンドによる方法はアイオノマーに他の成分をブレンドすることで製造コストが高くなるという問題もある。

【０００８】

上記の状況から、単独で耐摩耗性に優れ、かつ耐摩耗性、反発弾性、硬度のバランスに優れるアイオノマー及びそれを用いたゴルフボール用樹脂が望まれていた。

本願は、かかる従来技術の状況に鑑み、格段に優れた耐摩耗性を有し、かつ耐摩耗性、反発弾性、硬度のバランスが良好なアイオノマーを用いたゴルフボール用樹脂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】

【０００９】

上記課題の解決のため本発明者らが検討を重ねた結果、特定のアイオノマー樹脂を用いることで、ゴルフボールに求められる物性が改善する効果を有することを見出した。該エ

チレン系アイオノマーは、ベース樹脂が図２のように実質的に直鎖状の分子構造を有すると共にアイオノマーとしての機能も有する、従来にはない新規のエチレン系アイオノマーであり、その物性等は従来の多分岐型の分子構造を有するエチレン系アイオノマーとは大きく異なり、特有の特性及び適した用途についても未知である。本発明は、実質的に直鎖状のエチレン系アイオノマーが、従来のアイオノマーより優れた物性を示すことを見出したことに基づくものである。

【００１０】

すなわち本発明の第１の態様は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であるアイオノマーを含む、ゴルフボール用樹脂である。

本発明の第２の態様は、前記共重合体（Ｐ）の^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０個以下であることを特徴とする、前記第１の態様記載のゴルフボール用樹脂である。

本発明の第３の態様は、前記共重合体（Ｐ）の^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５個以下であることを特徴とする、前記第１の態様記載のゴルフボール用樹脂である。

本発明の第４の態様は、前記共重合体（Ｐ）が、共重合体中に前記構造単位（Ｂ）を２～２０ｍｏｌ％含むことを特徴とする、前記第１～３の態様のいずれかに記載のゴルフボール用樹脂である。

本発明の第５の態様は、前記構造単位（Ａ）が、エチレンに由来する構造単位であることを特徴とする、前記第１～４の態様のいずれかに記載のゴルフボール用樹脂である。

本発明の第６の態様は、前記共重合体（Ｐ）が周期表第８～１１族の遷移金属を含む遷移金属触媒を用いて製造されることを特徴とする、前記第１～５の態様のいずれかに記載のゴルフボール用樹脂である。

本発明の第７の態様は、前記遷移金属触媒がリンスルホン酸又はリンフェノール配位子とニッケル又はパラジウムからなる遷移金属触媒であることを特徴とする、前記第６の態様記載のゴルフボール用樹脂である。

本発明の第８の様態は、前記第１～７の様態に記載されたゴルフボール用樹脂を含むことを特徴とするゴルフボール用樹脂組成物である。

本発明の第９の様態は、前記第１～８の様態に記載されたゴルフボール用樹脂又はゴルフボール用樹脂組成物を含むことを特徴とするゴルフボールである。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば実質的に直鎖状構造であるアイオノマーを用いることで、従来の多分岐状構造であるアイオノマーを用いる場合に比べ、格段に優れた耐摩耗性を有し、かつ耐摩耗性、反発弾性、硬度のバランスが良好なゴルフボール用樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】高圧ラジカル法重合プロセスにより重合された多分岐状オレフィン共重合体の分子構造のイメージ図である。

【図２】金属触媒を用いて重合された直鎖状オレフィン共重合体の分子構造のイメージ図である。

【図３】実施例１～１５、比較例１～４の摩耗量と反発弾性率との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本発明はエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ

）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）とを必須構成単位として含み、これらが実質的に直鎖状に共重合、好ましくはランダム共重合した共重合体（Ｐ）をベース樹脂とし、該構造単位（Ｂ）のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されていることを特徴とするアイオノマーを用いたゴルフボール用樹脂である。

【００１４】

以下、本発明に関わるアイオノマー、該アイオノマーを用いたゴルフボール用樹脂及び、その用途などについて、項目毎に詳細に説明する。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本明細書において、共重合体とは、少なくとも一種の単位（Ａ）と、少なくとも一種の単位（Ｂ）とを含む、二元系以上の共重合体を意味する。

また、本明細書において、アイオノマーとは、前記構造単位（Ａ）と、前記構造単位（Ｂ）の少なくとも一部が金属含有カルボン酸塩に変換されている構造単位（Ｂ’）とを含み、更に前記構造単位（Ｂ）を含んでいてもよい、２元系以上の共重合体のアイオノマーを意味する。

【００１５】

１．アイオノマー

本発明のアイオノマーは、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）とを必須構成単位として含み、これらが実質的に直鎖状にランダム共重合した共重合体（Ｐ）をベース樹脂とし、該構造単位（Ｂ）のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されていることを特徴とする。

【００１６】

（１）構造単位（Ａ）

構造単位（Ａ）はエチレンに由来する構造単位及び炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位である。

本発明に関わるα－オレフィンは構造式：$CH_2=CHR^{18}$で表される、炭素数３～２０のα－オレフィンである（R^{18}は炭素数１～１８の炭化水素基であり、直鎖構造であっても分岐を有していてもよい）。α－オレフィンの炭素数は、より好ましくは、３～１２である。

【００１７】

構造単位（Ａ）の具体例として、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、３－メチル－１－ブテン、及び４－メチル－１－ペンテン等が挙げられ、エチレンであってもよい。エチレンとしては、石油原料由来の他、植物原料由来等の非石油原料由来のエチレンを用いることができる。

また、構造単位（Ａ）は、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。

二種の組み合わせとしては、例えば、エチレン－プロピレン、エチレン－１－ブテン、エチレン－１－ヘキセン、エチレン－１－オクテン、プロピレン－１－ブテン、プロピレン－１－ヘキセン、及びプロピレン－１－オクテン等が挙げられる。

三種の組み合わせとしては、例えば、エチレン－プロピレン－１－ブテン、エチレン－プロピレン－１－ヘキセン、エチレン－プロピレン－１－オクテン、プロピレン－１－ブテン－ヘキセン、及びプロピレン－１－ブテン－１－オクテン等が挙げられる。

【００１８】

本発明においては、構造単位（Ａ）としては、好ましくは、エチレンを必須で含み、必要に応じて１種以上の炭素数３～２０のα－オレフィンをさらに含んでもよい。

構造単位（Ａ）中のエチレンは、構造単位（Ａ）の全ｍｏｌに対して、６５～１００ｍ

ｏｌ％であってもよく、７０～１００ｍｏｌ％であってもよい。
耐衝撃性の点から前期構造単位（Ａ）が、エチレンに由来する構造単位であってもよい。

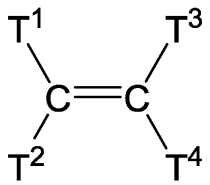
【００１９】
（２）構造単位（Ｂ）
構造単位（Ｂ）は、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位である。なお、構造単位（Ｂ）は、カルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位と同じ構造であることを表し、後述の製造方法において述べるように、必ずしもカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いて製造されたものでなくてもよい。

【００２０】
カルボキシル基を有するモノマーに由来する構造単位としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプター２－エン－５，６－ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸が挙げられ、ジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位としては例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３，６－エポキシ－１，２，３，６－テトラヒドロフタル酸無水物、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４，５－ジカルボン酸無水物、２，７－オクタジエン－１－イルコハク酸無水物などの不飽和ジカルボン酸無水物が挙げられる。
カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位として、工業的入手の容易さの点から好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、又は５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物に由来する構造単位が挙げられ、特にアクリル酸に由来する構造単位であってもよい。
また、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位は、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。

【００２１】
なお、ジカルボン酸無水物基は空気中の水分と反応して開環し、一部がジカルボン酸となる場合があるが、本発明の主旨を逸脱しない範囲においてならば、ジカルボン酸無水物基が開環していてもよい。

【００２２】
（３）その他の構造単位（Ｃ）
本発明に関わる共重合体（Ｐ）は構造単位（Ａ）及び、構造単位（Ｂ）で示される構造単位以外の構造単位（Ｃ）を含んでいてもよい。構造単位（Ｃ）を与えるモノマーは、構造単位（Ａ）及び、構造単位（Ｂ）を与えるモノマーに包含されるものでなければ、任意のモノマーを使用できる。構造単位（Ｃ）を与えるモノマーは、分子構造中に炭素－炭素二重結合を1つ以上有する化合物であれば限定されないが、例えば下記一般式（１）で表される非環状モノマーや下記一般式（２）で表される環状モノマーなどが挙げられる。

【００２３】
・非環状モノマー
【化１】



・・・（１）

［一般式（１）中、T^1～T^3はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０の炭化水

素基、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基であり、

T^4は、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基である。]

【００２４】

T^1～T^4に関する炭化水素基、置換アルコキシ基、置換エステル基、アルコキシ基、アリール基、エステル基、シリル基が有する炭素骨格は、分岐、環、及び／又は不飽和結合を有してもよい。

T^1～T^4に関する炭化水素基の炭素数は、下限値が１以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

T^1～T^4に関する置換アルコキシ基の炭素数は、下限値が１以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

T^1～T^4に関する置換エステル基の炭素数は、下限値が２以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

T^1～T^4に関するアルコキシ基の炭素数は、下限値が１以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

T^1～T^4に関するアリール基の炭素数は、下限値が６以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１１以下であってもよい。

T^1～T^4に関するエステル基の炭素数は、下限値が２以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

T^1～T^4に関するシリル基の炭素数は、下限値が３以上であればよく、上限値は１８以下であればよく、１２以下であってもよい。シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリｎ－プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、及びトリフェニルシリル基等が挙げられる。

【００２５】

本発明のアイオノマーにおいては、製造の容易さの点から、T^1及びT^2は水素原子であってもよく、T^3は水素原子又はメチル基であってもよく、T^1～T^3が、いずれも水素原子であってもよい。

また、耐衝撃性の点から、T^4は炭素数２～２０のエステル基であってもよい。

【００２６】

非環状モノマーとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸エステル等を含むT^4が炭素数２～２０のエステル基である場合等が挙げられる。

T^4が炭素数２～２０のエステル基である場合、非環状モノマーとしては、構造式：$CH_2=C(R^{21})CO_2(R^{22})$で表される化合物が挙げられる。ここで、$R^{21}$は、水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基であり、分岐、環、及び／又は不飽和結合を有してもよい。R^{22}は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、分岐、環、及び／又は不飽和結合を有してもよい。さらに、R^{22}内の任意の位置にヘテロ原子を含有してもよい。

構造式：$CH_2=C(R^{21})CO_2(R^{22})$で表される化合物として、$R^{21}$が、水素原子又は炭素数１～５の炭化水素基である化合物が挙げられる。また、R^{21}が水素原子であるアクリル酸エステル又はR^{21}がメチル基であるメタクリル酸エステルが挙げ

られる。

構造式：$CH_2=C(R^{21})CO_2(R^{22})$で表される化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

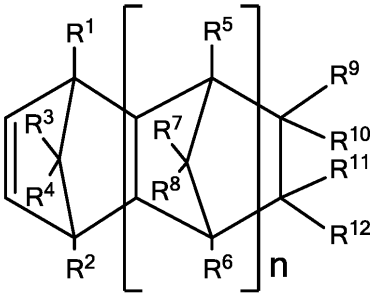
具体的な化合物として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル（ｎＢＡ）、アクリル酸イソブチル（ｉＢＡ）、アクリル酸ｔ－ブチル（ｔＢＡ）、及びアクリル酸２－エチルヘキシル等が挙げられ、特にアクリル酸ｎ－ブチル（ｎＢＡ）、アクリル酸イソブチル（ｉＢＡ）、及びアクリル酸ｔ－ブチル（ｔＢＡ）であってもよい。

なお、非環状モノマーは、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。

【００２７】

・環状モノマー

【化２】



・・・(2)

［一般式（２）中、R^1～R^{12}は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭素数１～２０の炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、R^9及びR^{10}、並びに、R^{11}及びR^{12}は、各々一体化して２価の有機基を形成してもよく、R^9又はR^{10}と、R^{11}又はR^{12}とは、互いに環を形成していてもよい。

また、ｎは、０又は正の整数を示し、ｎが２以上の場合には、R^5～R^8は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。］

【００２８】

環状モノマーとしては、ノルボルネン系オレフィン等が挙げられ、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ノルボルナジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロ［４．３．０．$1^{2,5}$］デカ－３－エン、などの環状オレフィンの骨格を有する化合物等が挙げられ、２－ノルボルネン（ＮＢ）、及び、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカ－４－エン等であってもよい。

【００２９】

（４）金属イオン

カルボン酸塩基の金属イオンとしては、周期表の第１族、第２族及び第１２族からなる群より選ばれる族の一価又は二価の金属イオンが挙げられ、具体的には、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、及び、亜鉛（Ｚｎ）のイオン等が挙げられ、取扱い易さの観点から、特にナトリウム（Ｎａ）、又は、亜鉛（Ｚｎ）のイオンであってもよい。

カルボン酸塩基は、例えば、共重合体のエステル基を加水分解若しくは加熱分解させた後、又は、加水分解若しくは加熱分解させながら、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンを含有する化合物と反応させることで、共重合体中のエステル基部分を金属含有カ

ルボン酸塩に変換することで得られる。
なお、金属イオンは、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。
【００３０】
（５）共重合体（Ｐ）
本発明で用いるアイオノマーのベース樹脂となる共重合体（Ｐ）は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）とを必須構成単位として、さらに場合により任意の構造単位（Ｃ）を含み、これら各構造単位が実質的に直鎖状に共重合、好ましくはランダム共重合していることを特徴とする。「実質的に直鎖状」とは、共重合体が分岐を有していないか又は分岐構造が現れる頻度が小さく、共重合体を直鎖状とみなしうる状態であることを指す。具体的には、共重合体の位相角δが５０度以上である状態を指す。
【００３１】
本発明に関わる共重合体は、構造単位（Ａ）及び、構造単位（Ｂ）をそれぞれ１種類以上含有し、合計２種以上のモノマー単位を含むことが必要であり、その他の構造単位（Ｃ）を含んでいてもよい。
本発明に関わる共重合体の構造単位と構造単位量について説明する。
エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（Ａ）、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー（Ｂ）、及び任意のモノマー（Ｃ）それぞれ１分子に由来する構造を、共重合体中の１構造単位と定義する。
そして、共重合体中の構造単位全体を１００ｍｏｌ％とした時に各構造単位の比率をｍｏｌ％で表したものが構造単位量である。
【００３２】
エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（Ａ）の構造単位量：
本発明に関わる構造単位（Ａ）の構造単位量は、下限が６０．０ｍｏｌ％以上、好ましくは７０．０ｍｏｌ％以上、より好ましくは８０．０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは８５．０ｍｏｌ％以上、さらにより好ましくは９０．０ｍｏｌ％以上、特に好ましくは９１．２ｍｏｌ％以上であり、上限が９７．９ｍｏｌ％以下、好ましくは９７．５ｍｏｌ％以下、より好ましくは９７．０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは９６．５ｍｏｌ％以下から選択される。
エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（Ａ）に由来する構造単位量が６０．０ｍｏｌ％よりも少なければ共重合体の靱性が劣り、９７．９ｍｏｌ％よりも多ければ共重合体の結晶化度が高くなり、透明性が悪くなる場合がある。
【００３３】
・カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー（Ｂ）の構造単位量：
本発明に関わる構造単位（Ｂ）の構造単位量は、下限が２．０ｍｏｌ％以上、好ましくは２．９ｍｏｌ％以上であり、より好ましくは３．５ｍｏｌ％以上、上限が２０．０ｍｏｌ％以下、好ましくは１５．０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１０．０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは８．０ｍｏｌ％以下、特に好ましくは６．０ｍｏｌ％以下、最も好ましくは５．６ｍｏｌ％以下から選択される。
カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー（Ｂ）に由来する構造単位量が２．０ｍｏｌ％よりも少なければ、共重合体の極性の高い異種材料との接着性が充分ではなく、２０．０ｍｏｌ％より多ければ共重合体の充分な機械物性が得られない場合がある。
更に、用いられるカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーは単独でもよく、２種類以上を合わせて用いてもよい。
【００３４】
・その他のモノマー（Ｃ）の構造単位量：
本発明に関わる構造単位（Ｃ）の構造単位量は、上限が２０．０ｍｏｌ％以下、好まし

くは１５．０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１０．０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは５．０ｍｏｌ％以下、特に好ましくは３．６ｍｏｌ％以下から選択され、下限に関しては特に制限はなく、０ｍｏｌ％でも構わない。任意のモノマー（Ｃ）に由来する構造単位量が２０．０ｍｏｌ％以下であると共重合体の充分な機械物性が得られやすい。

更に、用いられる任意のモノマー（Ｃ）は単独でもよく、２種類以上を合わせて用いてもよい。

【００３５】

共重合体（Ｐ）の炭素１，０００個当たりの分岐数：

本発明の共重合体においては、弾性率を高くし、充分な機械物性を得る点から、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり、上限が５０個以下であってもよく、５．０個以下であってもよく、１．０個以下であってもよく、０．５個以下であってもよく、下限は、特に限定されず、少なければ少ないほどよい。またエチル分岐数が炭素１，０００個当たり、上限が３．０個以下であってもよく、２．０個以下であってもよく、１．０個以下であってもよく、０．５個以下であってもよく、下限は、特に限定されず、少なければ少ないほどよい。さらにブチル分岐数が炭素１，０００個当たり、上限が７．０個以下であってもよく、５．０個以下であってもよく、３．０個以下であってもよく、０．５個以下であってもよく、下限は、特に限定されず、少なければ少ないほどよい。

【００３６】

共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマーに由来する構造単位量、及び分岐数の測定方法：

本発明の共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマーに由来する構造単位量、及び炭素１，０００個当たりの分岐数は^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを用いて求められる。^{13}Ｃ－ＮＭＲは以下の方法によって測定する。

試料２００～３００ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン（$C_6H_4Cl_2$）と重水素化臭化ベンゼン（C_6D_5Br）の混合溶媒（$C_6H_4Cl_2$／C_6D_5Br＝２／１（体積比））２．４ｍｌ及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液としてＮＭＲ測定試料とする。

ＮＭＲ測定は１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・ジャパン（株）のＡＶ４００Ｍ型ＮＭＲ装置を用いて１２０℃で行う。

^{13}Ｃ－ＮＭＲは、試料の温度１２０℃、パルス角を９０°、パルス間隔を５１．５秒、積算回数を５１２回以上、逆ゲートデカップリング法で測定する。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンの^{13}Ｃシグナルを１．９８ｐｐｍに設定し、他の^{13}Ｃによるシグナルの化学シフトはこれを基準とする。

得られた^{13}Ｃ－ＮＭＲにおいて、共重合体が有するモノマー又は分岐に特有のシグナルを同定し、その強度を比較することで、共重合体中の各モノマーの構造単位量、及び分岐数を解析することができる。モノマー又は分岐に特有のシグナルの位置は公知の資料を参照することもできるし、試料に応じて独自に同定することもできる。このような解析手法は、当業者にとって一般的に行いうるものである。

【００３７】

・重量平均分子量（Ｍｗ）と分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：

本発明に関わる共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、下限が通常１，０００以上であり、好ましくは６，０００以上であり、より好ましくは１０，０００以上であり、上限が通常２，０００，０００以下であり、好ましくは１，５００，０００以下であり、更に好ましくは１，０００，０００以下であり、特に好適なのは８００，０００以下であり、最も好ましくは１００，０００以下である。

Ｍｗが１，０００未満では共重合体の機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、Ｍｗが２，０００，０００を超えると共重合体の溶融粘度が非常に高くなり、共重合体

の成形加工が困難となる場合がある。

【００３８】

本発明に関わる共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常１．５～４．０、好ましくは１．６～３．５、更に好ましくは１．９～２．３の範囲である。Ｍｗ／Ｍｎが１．５未満では共重合体の成形を始めとして各種加工性が充分でなく、４．０を超えると共重合体の機械物性が劣るものとなる場合がある。

本発明においては（Ｍｗ／Ｍｎ）を分子量分布パラメーターと表現することがある。

【００３９】

本発明に関わる重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）はゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求められる。また、分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、更に数平均分子量（Ｍｎ）を求め、ＭｗとＭｎの比、Ｍｗ／Ｍｎを算出するものである。

【００４０】

本発明に関わるＧＰＣの測定方法の一例は以下の通りである。

（測定条件）

使用機種：ウォーターズ社製１５０Ｃ

検出器：ＦＯＸＢＯＲＯ社製ＭＩＲＡＮ１Ａ・ＩＲ検出器（測定波長：３．４２μｍ）

測定温度：１４０℃

溶媒：オルトジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）

カラム：昭和電工社製ＡＤ８０６Ｍ／Ｓ（３本）

流速：１．０ｍＬ／分

注入量：０．２ｍＬ

（試料の調製）

試料はＯＤＣＢ（０．５ｍｇ／ｍＬのＢＨＴ（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）を含む）を用いて１ｍｇ／ｍＬの溶液を調製し、１４０℃で約１時間を要して溶解させる。

（分子量（Ｍ）の算出）

標準ポリスチレン法により行い、保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは例えば、東ソー社製の、（Ｆ３８０、Ｆ２８８、Ｆ１２８、Ｆ８０、Ｆ４０、Ｆ２０、Ｆ１０、Ｆ４、Ｆ１、Ａ５０００、Ａ２５００、Ａ１０００）の銘柄、昭和電工製単分散ポリスチレン（Ｓ－７３００、Ｓ－３９００、Ｓ－１９５０、Ｓ－１４６０、Ｓ－１０１０、Ｓ－５６５、Ｓ－１５２、Ｓ－６６．０、Ｓ－２８．５、Ｓ－５．０５、の各０．０７ｍｇ／ｍｌ溶液）などである。各々が０．５ｍｇ／ｍＬとなるようにＯＤＣＢ（０．５ｍｇ／ｍＬのＢＨＴを含む）に溶解した溶液を０．２ｍＬ注入して較正曲線を作成する。較正曲線は最小二乗法で近似して得られる三次式、又は溶出時間と分子量の対数値を４次式で近似したものなどを用いる。分子量（Ｍ）への換算に使用する粘度式［η］＝Ｋ×Ｍαは以下の数値を用いる。

ポリスチレン（ＰＳ）：Ｋ＝１．３８×１０$^{-4}$、α＝０．７

ポリエチレン（ＰＥ）：Ｋ＝３．９２×１０$^{-4}$、α＝０．７３３

ポリプロピレン（ＰＰ）：Ｋ＝１．０３×１０$^{-4}$、α＝０．７８

【００４１】

・融点（Ｔｍ、℃）：

本発明に関わる共重合体の融点は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）により測定した吸熱曲線の最大ピーク温度によって示される。最大ピーク温度とは、ＤＳＣ測定において、縦軸に熱流（ｍＷ）、横軸に温度（℃）をとった際に得られる吸熱曲線に複数ピークが示された場合、そのうちベースラインからの高さが最大であるピークの温度の事を示し、ピークが１つだった場合には、そのピークの温度の事を示している。

融点は５０℃～１４０℃であることが好ましく、６０℃～１３８℃であることが更に好ましく、７０℃～１３５℃が最も好ましい。この範囲より低ければ耐熱性が充分ではなく

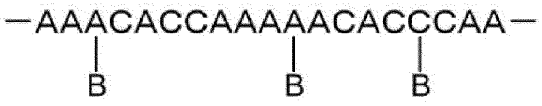
、この範囲より高い場合は接着性が劣るものとなる場合がある。
本発明において、融点は、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製のＤＳＣ（ＤＳＣ７０２０）を使用し、試料約５．０ｍｇをアルミパンに詰め、１０℃／分で２００℃まで昇温し、２００℃で５分間等温保持後、１０℃／分で２０℃まで降温し、２０℃で５分間等温保持後、再度、１０℃／分で２００℃まで昇温させる際の吸収曲線より求めることができる。
【００４２】
・結晶化度（％）：
本発明の共重合体においては、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により観測される結晶化度は、特に限定されないが、０％を超えていることが好ましい。５％を超えていることがより好ましく、７％以上であることが更に好ましい。結晶化度が０％であると共重合体の靱性が充分とはならなくなる場合がある。結晶化度は透明性の指標でもあり、透明性がある方が好ましいが、結晶化度の上限は特に限定されない。
本発明において、結晶化度は、例えば、上記融点の測定と同じ手順でのＤＳＣ測定により得られる融解吸熱ピーク面積から融解熱（ΔＨ）を求め、その融解熱を高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の完全結晶の融解熱２９３Ｊ／ｇで除することにより求めることができる。
【００４３】
・共重合体の分子構造：
本発明に関わる共重合体の分子鎖末端は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）であってもよく、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）であってもよく、任意のモノマーの構造単位（Ｃ）であってもよい。
【００４４】
また、本発明に関わる共重合体は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）、及び任意のモノマーの構造単位（Ｃ）のランダム共重合体、ブロック共重合体、並びにグラフト共重合体等が挙げられる。これらの中では、構造単位（Ｂ）を多く含むことが可能なランダム共重合体であってもよい。
一般的な三元系の共重合体の分子構造例（１）を下記に示す。
ランダム共重合体とは、下記に示した分子構造例（１）のエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）とカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）と任意のモノマーの構造単位（Ｃ）とが、ある任意の分子鎖中の位置においてそれぞれの構造単位を見出す確率が、その隣接する構造単位の種類と無関係な共重合体である。
下記のように、共重合体の分子構造例（１）は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）とカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）と任意のモノマーの構造単位（Ｃ）とが、ランダム共重合体を形成している。
【化３】

－ABCAAABBCBAABACCAA－

・・・分子構造例（１）

【００４５】
なお、グラフト変性によってカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）を導入した共重合体の分子構造例（２）も参考に掲載すると、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）及び任意のモノマーの構造単位（Ｃ）とが共重合された共重合体の一部が、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）にグラフト変性される。

【化４】



・・・分子構造例（２）

【００４６】
また、共重合体におけるランダム共重合性は種々の方法により確認することが可能であるが、共重合体のコモノマー含量と融点との関係からランダム共重合性を判別する手法が特開２０１５－１６３６９１号公報及び特開２０１６－０７９４０８に詳しく述べられている。上記文献から共重合体の融点（Ｔｍ、℃）が－３．７４×[Ｚ]＋１３０（ただし、[Ｚ]はコモノマー含量／ｍｏｌ％）よりも高い場合はランダム性が低いと判断できる。
【００４７】
ランダム共重合体である本発明に関わる共重合体は示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により観測される融点（Ｔｍ、℃）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）及び任意のモノマーの構造単位（Ｃ）の合計の含有量［Ｚ］（ｍｏｌ％）とが下記の式（Ｉ）を満たすことが好ましい。
５０＜Ｔｍ＜－３．７４×[Ｚ]＋１３０・・・（Ｉ）
共重合体の融点（Ｔｍ、℃）が－３．７４×[Ｚ]＋１３０（℃）よりも高い場合はランダム共重合性が低い為、衝撃強度など機械物性が劣り、融点が５０℃よりも低い場合は剛性が劣る場合がある。
【００４８】
さらに本発明に関わる共重合体は、その分子構造を直鎖状とする観点から、遷移金属触媒の存在下で製造されたものであることが好ましい。
なお、高圧ラジカル重合法プロセスによる重合、金属触媒を用いた重合など、製造方法によって共重合体の分子構造は異なることが知られている。
この分子構造の違いは製造方法を選択する事によって制御が可能であるが、例えば、特開２０１０－１５０５３２号公報に記載されている様に、回転式レオメータで測定した複素弾性率によっても、その分子構造を推定する事ができる。
【００４９】
・複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ：
本発明の共重合体においては、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δは、下限が５０度以上であってもよく、５１度以上であってもよく、５４度以上であってもよく、５６度以上であってもよく、５８度以上であってもよく、上限が７５度以下であってもよく、７０度以下であってもよい。
より具体的には、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）が５０度以上である場合、共重合体の分子構造は直鎖状の構造であって、長鎖分岐を全く含まない構造か、機械的強度に影響を与えない程度の少量の長鎖分岐を含む構造を示す。
また、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）が５０度より低い場合、共重合体の分子構造は長鎖分岐を過多に含む構造を示し、機械的強度が劣るものとなる。
回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δは、分子量分布と長鎖分岐の両方の影響を受ける。しかし、Ｍｗ／Ｍｎ≦４、より好ましくはＭｗ／Ｍｎ≦３である共重合体に限れば長鎖分岐の量の指標になり、その分子構造に含まれる長鎖分岐が多いほどδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）値は小さくなる。なお、共重合体のＭｗ／Ｍｎが１．５以上であれば、当該分子構造が長鎖分岐を含まない構造である場合でもδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）値が７５度を上回ることはない。
【００５０】

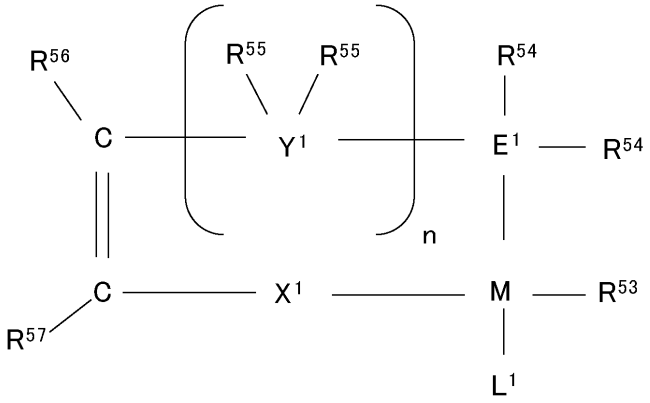
複素弾性率の測定方法は、以下の通りである。
試料を厚さ１．０ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで溶融樹脂中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、５分間保持する。その後、試料を表面温度２５℃のプレス機に移し替え、４．９ＭＰａの圧力で３分間保持することで冷却し、厚さが約１．０ｍｍの試料からなるプレス板を作成した。試料からなるプレス板を直径２５ｍｍ円形に加工したものをサンプルとし、動的粘弾性特性の測定装置としてＲｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ社製ＡＲＥＳ型回転式レオメータを用い、窒素雰囲気下において以下の条件で動的粘弾性を測定する。
・プレート：φ２５ｍｍ　パラレルプレート
・温度：１６０℃
・歪み量：１０％
・測定角周波数範囲：１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{2}　ｒａｄ／ｓ
・測定間隔：５点／ｄｅｃａｄｅ
複素弾性率の絶対値Ｇ＊（Ｐａ）の常用対数ｌｏｇＧ＊に対して位相角δをプロットし、ｌｏｇＧ＊＝５．０に相当する点のδ（度）の値をδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）とする。測定点の中にｌｏｇＧ＊＝５．０に相当する点がないときは、ｌｏｇＧ＊＝５．０前後の２点を用いて、ｌｏｇＧ＊＝５．０におけるδ値を線形補間で求める。また、測定点がいずれもｌｏｇＧ＊＜５であるときは、ｌｏｇＧ＊値が大きい方から３点の値を用いて２次曲線でｌｏｇＧ＊＝５．０におけるδ値を補外して求める。

【００５１】
・共重合体の製造について
本発明に関わる共重合体は、その分子構造を直鎖状とする観点から、遷移金属触媒の存在下で製造されたものであることが好ましい。

【００５２】
・重合触媒
本発明に関わる共重合体の製造に用いる重合触媒の種類は、構造単位（Ａ）、構造単位（Ｂ）、及び任意の構造単位（Ｃ）を共重合することが可能なものであれば特に限定されないが、例えば、キレート性配位子を有する第５～１１族の遷移金属化合物が挙げられる。
好ましい遷移金属の具体例としては、バナジウム原子、ニオビウム原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子、タングステン原子、マンガン原子、鉄原子、白金原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、銅原子などが挙げられる。これらの中で好ましくは、第８～１１族の遷移金属であり、さらに好ましくは第１０族の遷移金属であり、特に好ましくはニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）である。これらの金属は、単一であっても複数を併用してもよい。
キレート性配位子は、Ｐ、Ｎ、Ｏ、及びＳからなる群より選択される少なくとも２個の原子を有しており、二座配位（ｂｉｄｅｎｔａｔｅ）又は多座配位（ｍｕｌｔｉｄｅｎｔａｔｅ）であるリガンドを含み、電子的に中性又は陰イオン性である。Ｂｒｏｏｋｈａｒｔらによる総説に、キレート性配位子の構造が例示されている（Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２０００，１００，１１６９）。
キレート性配位子としては、好ましくは、二座アニオン性Ｐ、Ｏ配位子が挙げられる。二座アニオン性Ｐ、Ｏ配位子として例えば、リンスルホン酸、リンカルボン酸、リンフェノール、リンエノラートが挙げられる。キレート性配位子としては、他に、二座アニオン性Ｎ、Ｏ配位子が挙げられる。二座アニオン性Ｎ、Ｏ配位子として例えば、サリチルアルドイミナートやピリジンカルボン酸が挙げられる。キレート性配位子としては、他に、ジイミン配位子、ジフェノキサイド配位子、及びジアミド配位子等が挙げられる。

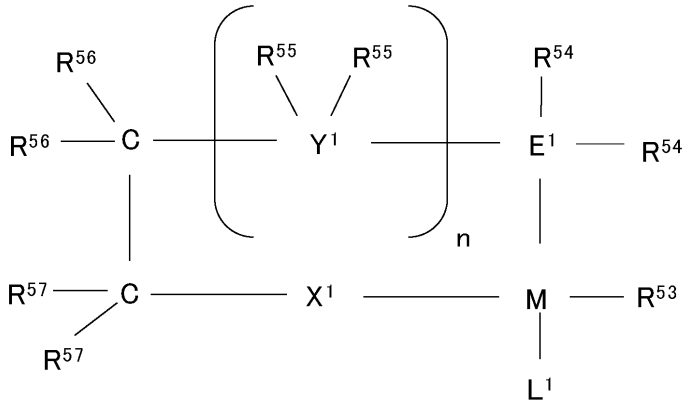
【００５３】
キレート性配位子から得られる金属錯体の構造は、置換基を有してもよいアリールホスフィン化合物、アリールアルシン化合物又はアリールアンチモン化合物が配位した下記構造式（ａ）又は（ｂ）で表される。

【化５】



構造式（ａ）

【化６】



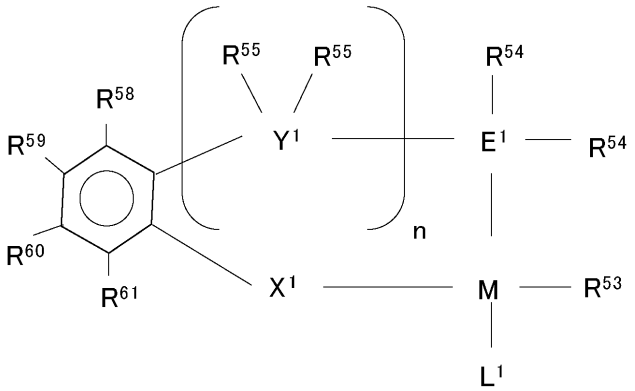
構造式（ｂ）

［構造式（ａ）、及び構造式（ｂ）において、
Ｍは、元素の周期表の第５～１１族のいずれかに属する遷移金属、即ち前述したような種々の遷移金属を表す。
X^1は、酸素、硫黄、－SO_3－、又は－CO_2－を表す。
Y^1は、炭素又はケイ素を表す。
ｎは、０又は１の整数を表す。
E^1は、リン、砒素又はアンチモンを表す。
R^{53}及びR^{54}は、それぞれ独立に、水素又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。
R^{55}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。
R^{56}及びR^{57}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、OR^{52}、CO_2R^{52}、CO_2M'、$C(O)N(R^{51})_2$、$C(O)R^{52}$、SR^{52}、SO_2R^{52}、SOR^{52}、OSO_2R^{52}、$P(O)(OR^{52})_{2-y}(R^{51})_y$、ＣＮ、$NHR^{52}$、$N(R^{52})_2$、$Si(OR^{51})_{3-x}(R^{51})_x$、$OSi(OR^{51})_{3-x}(R^{51})_x$、$NO_2$、$SO_3M'$、$PO_3M'_2$、$P(O)(OR^{52})_2M'$又はエポキシ含有基を表す。
R^{51}は、水素又は炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。
R^{52}は、炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。

Ｍ’は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、４級アンモニウム又はフォスフォニウムを表し、ｘは、０から３までの整数、ｙは、０から２までの整数を表す。
なお、Ｒ^{56}とＲ^{57}が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、若しくは硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は５～８であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。
Ｌ^{1}は、Ｍに配位したリガンドを表す。
また、Ｒ^{53}とＬ^{1}が互いに結合して環を形成してもよい。］

【００５４】
より好ましくは、下記構造式（ｃ）で表される遷移金属錯体である。

【化７】



構造式（ｃ）

［構造式（ｃ）において、
Ｍは、元素の周期表の第５～１１族のいずれかに属する遷移金属、即ち前述したような種々の遷移金属を表す。
Ｘ^{1}は、酸素、硫黄、－ＳＯ$_{3}$－、又は－ＣＯ$_{2}$－を表す。
Ｙ^{1}は、炭素又はケイ素を表す。
ｎは、０又は１の整数を表す。
Ｅ^{1}は、リン、砒素又はアンチモンを表す。
Ｒ^{53}及びＲ^{54}は、それぞれ独立に、水素又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。
Ｒ^{55}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。
Ｒ^{58}、Ｒ^{59}、Ｒ^{60}及びＲ^{61}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、ＯＲ^{52}、ＣＯ$_{2}$Ｒ^{52}、ＣＯ$_{2}$Ｍ’、Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｒ^{51}）$_{2}$、Ｃ（Ｏ）Ｒ^{52}、ＳＲ^{52}、ＳＯ$_{2}$Ｒ^{52}、ＳＯＲ^{52}、ＯＳＯ$_{2}$Ｒ^{52}、Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{52}）$_{2-y}$（Ｒ^{51}）$_{y}$、ＣＮ、ＮＨＲ^{52}、Ｎ（Ｒ^{52}）$_{2}$、Ｓｉ（ＯＲ^{51}）$_{3-x}$（Ｒ^{51}）$_{x}$、ＯＳｉ（ＯＲ^{51}）$_{3-x}$（Ｒ^{51}）$_{x}$、ＮＯ$_{2}$、ＳＯ$_{3}$Ｍ’、ＰＯ$_{3}$Ｍ’$_{2}$、Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{52}）$_{2}$Ｍ’又はエポキシ含有基を表す。
Ｒ^{51}は、水素又は炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。
Ｒ^{52}は、炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。
Ｍ’は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、４級アンモニウム又はフォスフォニウムを表し、ｘは、０から３までの整数、ｙは、０から２までの整数を表す。
なお、Ｒ^{58}～Ｒ^{61}から適宜選択された複数の基が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、若しくは硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は５～８であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。

L^1は、Mに配位したリガンドを表す。
また、R^{53}とL^1が互いに結合して環を形成してもよい。］

【００５５】
ここで、キレート性配位子を有する第５～１１族の遷移金属化合物の触媒としては、代表的に、いわゆる、ＳＨＯＰ系触媒及びＤｒｅｎｔ系触媒等の触媒が知られている。
ＳＨＯＰ系触媒は、置換基を有してもよいアリール基を有するリン系リガンドがニッケル金属に配位した触媒である（例えば、ＷＯ２０１０－０５０２５６号公報を参照）。
また、Ｄｒｅｎｔ系触媒は、置換基を有してもよいアリール基を有するリン系リガンドがパラジウム金属に配位した触媒である（例えば、特開２０１０－２０２６４７号公報を参照）。

【００５６】
・共重合体の重合方法：
本発明に関わる共重合体の重合方法は限定されない。
重合方法としては、媒体中で少なくとも一部の生成重合体がスラリーとなるスラリー重合、液化したモノマー自身を媒体とするバルク重合、気化したモノマー中で行う気相重合、又は、高温高圧で液化したモノマーに生成重合体の少なくとも一部が溶解する高圧イオン重合などが挙げられる。
重合形式としては、バッチ重合、セミバッチ重合、又は連続重合のいずれの形式でもよい。
また、リビング重合を行ってもよいし、連鎖移動を併発しながら重合を行ってもよい。
更に、重合の際には、いわゆるｃｈａｉｎ ｓｈｕｔｔｌｉｎｇ ａｇｅｎｔ（ＣＳＡ）を併用し、ｃｈａｉｎ ｓｈｕｔｔｌｉｎｇ反応や、ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｖｅ ｃｈａｉｎ ｔｒａｎｓｆｅｒ ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ（ＣＣＴＰ）を行ってもよい。
具体的な製造プロセス及び条件については、例えば、特開２０１０－２６０９１３号公報、及び特開２０１０－２０２６４７号公報等に開示されている。

【００５７】
・共重合体へのカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法：
本発明に関わる共重合体へのカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法は特に限定されない。
本発明の主旨を逸脱しない範囲においては種々の方法によりカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入することができる。
カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法は、例えば、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するコモノマーを直接共重合する方法や、他のモノマーを共重合した後、変性によりカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入する方法などが挙げられる。

【００５８】
変性によりカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入する方法としては、例えばカルボン酸を導入する場合、アクリル酸エステルを共重合した後に加水分解し、カルボン酸に変化する方法やアクリル酸ｔ－ブチルを共重合した後、加熱分解によりカルボン酸に変化させる方法等が挙げられる。

【００５９】
上記、加水分解又は加熱分解する際に、反応を促進させる添加剤として、従来公知の酸・塩基触媒を使用してもよい。酸・塩基触媒としては特に制限されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩、モンモリロナイトなどの固体酸、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、安息香酸、クエン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸などを適宜用いることが出来る。
反応促進効果、価格、装置腐食性等の観点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭

酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸が好ましく、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸がより好ましい。

【００６０】

（６）アイオノマー

本発明に係るアイオノマーは、本発明の共重合体の構造単位（Ｂ）のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されており、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であり、実質的に直鎖状構造を有するアイオノマーである。

【００６１】

・アイオノマーの構造

本発明に関わるアイオノマーは本発明に関わる共重合体と同様に実質的に直鎖状構造を有することから、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度の範囲であることを特徴とする。前記位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）が５０度より低い場合、アイオノマーの分子構造は長鎖分岐を過多に含む構造を示し、機械的強度が劣るものとなる。また、当該分子構造が長鎖分岐を含まない構造である場合でもδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）値が７５度を上回ることはない。

本発明のアイオノマーは、機械的強度を向上する点から、前記位相角δの下限が、５１度以上であることが好ましく、５４度以上であることがより好ましく、５６度以上であることが更に好ましく、５８度以上であることがより更に好ましく、上限は、特に限定されず、７５度に近ければ近いほどよい。

【００６２】

・金属イオン

本発明に関わるアイオノマーに含まれる金属イオンは、特に限定されず、従来公知のアイオノマーに用いられる金属イオンを含むことができる。金属イオンとしては、中でも、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンであることが好ましく、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}及びZn^{2+}からなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。特に好ましくは、Li^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、及びZn^{2+}、更に好ましくは、Na^+、及びZn^{2+}からなる群から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

これらの金属イオンを必要に応じて２種以上混合して含むことができる。

【００６３】

・中和度（ｍｏｌ％）

金属イオンの含有量としては、ベースポリマーとしての共重合体中のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部又は全部を中和する量を含むことが好ましく、好ましい中和度（平均中和度）としては、５～９５ｍｏｌ％、より好ましくは１０～９０ｍｏｌ％、さらに好ましくは１０～８０ｍｏｌ％である。

なお、中和度は、共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基に含まれ得るカルボキシ基の合計ｍｏｌ量に対する、金属イオンの価数×ｍｏｌ量の合計ｍｏｌ量の割合から求めることができる。

ジカルボン酸無水物基はカルボン酸塩を形成する際に、開環してジカルボン酸となるため、ジカルボン酸無水物基１ｍｏｌにつき、２ｍｏｌのカルボキシ基を有するものとして前記カルボキシ基の合計ｍｏｌ量を求める。また、例えばZn^{2+}等の二価の金属イオンは、１ｍｏｌにつき、２ｍｏｌのカルボキシ基と塩を形成できるものとして、２×ｍｏｌ量により中和度の分子の合計ｍｏｌ量を算出する。

中和度が高いと、アイオノマーの引張強度及び引張破壊応力が高く、引張破壊ひずみが小さくなるが、アイオノマーのメルトフローレート（ＭＦＲ）が小さくなる傾向がある。一方、中和度が低いと、適度なＭＦＲのアイオノマーが得られるが、引張弾性率及び引張破壊応力は低く、引張破壊ひずみが高くなる傾向がある。

【００６４】

・アイオノマーの製造方法
本発明に関わるアイオノマーは、上述のとおりの共重合体へのカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法によって得たエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸の共重合体を、周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属塩により処理し金属含有カルボン酸塩に変換する変換工程を経ることにより得てもよい。また、本発明に関わるアイオノマーはエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱し、該共重合体中の少なくとも一部のエステル基を、周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換する加熱変換工程を経ることにより得てもよい。

【００６５】
重合体にカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入してからアイオノマーを製造する場合、その製造方法は、例えば、以下のとおりである。すなわち、エチレン／（メタ）アクリル酸（（Ｍ）ＡＡ）共重合体などの金属イオンを捕捉する物質と金属塩を場合により加熱して混練することで金属イオン供給源を作製し、ついでアイオノマーの前駆体樹脂に当該金属イオン供給源を所望の中和度となる量投入し、混練することで得ることができる。

【００６６】
また、加熱変換工程においては、（ｉ）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱し、加水分解又は加熱分解によりエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸共重合体にした後、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンを含有する化合物と反応させることで、該エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸共重合体中のカルボン酸を該金属含有カルボン酸塩に変換してもよく、また、（ｉｉ）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱し、該共重合体のエステル基を加水分解又は加熱分解させながら、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンを含有する化合物と反応させることで、前記エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体中のエステル基部分を前記金属含有カルボン酸塩に変換してもよい。

【００６７】
さらに金属イオンを含有する化合物は、周期表１族、２族、又は１２族の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、ギ酸塩などであってもよい。
金属イオンを含有する化合物は、粒状あるいは微粉状で反応系に供給してもよく、水や有機溶媒に溶解又は分散させた後、反応系に供給してもよく、エチレン／不飽和カルボン酸共重合体やオレフィン共重合体をベースポリマーとするマスターバッチを作製し、反応系に供給してもよい。反応を円滑に進行させるためにはマスターバッチを作製し、反応系に供給する方法が好ましい。

【００６８】
さらにまた、金属イオンを含有する化合物との反応はベント押出機、バンバリーミキサー、ロールミルの如き種々の型の装置により、溶融混練することによって行ってもよく、反応はバッチ式でも連続法でもよい。反応によって副生する水及び炭酸ガスを脱気装置により排出することにより、円滑に反応を行うことができることからベント押出機のような脱気装置付きの押出機を用い連続的に行うことが好ましい。
金属イオンを含有する化合物との反応に際し、反応を促進させるために、少量の水を注入してもよい。

【００６９】
エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱する温度は、エステルがカルボン酸になる温度であればよく、加熱温度が低すぎる場合はエステルがカルボン酸に変換されず、高すぎる場合には脱カルボニル化や共重合体の分解が進む。従って、本発明の加熱温度は、好ましくは８０℃～３５０℃、より好

ましくは１００℃～３４０℃、更に好ましくは１５０℃～３３０℃、更により好ましくは２００℃～３２０℃の範囲で行われる。

【００７０】

反応時間は加熱温度やエステル基部分の反応性等により変わるが、通常１分～５０時間であり、より好ましくは２分～３０時間であり、更に好ましくは２分～１０時間であり、よりさらに好ましくは２分～３時間であり、特に好ましくは３分～２時間である。

【００７１】

上記工程において、反応雰囲気下に特に制限はないが、一般に不活性ガス気流下で行われるほうが好ましい。不活性ガスの例としては、窒素、アルゴン、二酸化炭素雰囲気が使用できる。少量の酸素や空気の混入があってもよい。

【００７２】

上記工程で用いる反応器としては、特に制限は無く、共重合体を実質的に均一に攪拌できる方法であれば何ら限定されない。攪拌器を装備したガラス容器やオートクレーブ（ＡＣ）を用いてもよいし、ブラベンダープラストグラフ、一軸あるいは二軸押出機、強力スクリュー型混練機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の従来知られているいかなる混練機も使用することができる。

【００７３】

アイオノマーベース樹脂に対し金属イオンが導入され、アイオノマーとなったかどうかは、得られた樹脂のＩＲスペクトルを測定してカルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来するピークの減少を調べることによって確認することができる。中和度も同じく、前述のモル比からの計算のほか、カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来するピークの減少と、カルボン酸塩基のカルボニル基に由来するピークの増加を調べることによって、確認することができる。

【００７４】

・添加剤

本発明に関わるアイオノマーには、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、架橋剤、発泡剤、核剤、難燃剤、導電材、及び、充填材等の添加剤を配合してもよい。特に、本発明に関わるアイオノマーをゴルフボールのカバー部に使用する場合には、ボールの外観のための白色顔料を添加してもよい。本発明の一つの態様は、上記アイオノマーとこれら添加剤を含有する、樹脂組成物に関する。

【００７５】

＜樹脂組成物＞

本発明に関わるアイオノマーは、それ単独でゴルフボール用樹脂として優れた物性を示す。そのため、上記添加剤以外の成分は必ずしも必要ではないが、本発明の効果を損なわない範囲内で、従来公知のその他の樹脂を配合した樹脂組成物とすることができる。

その他の樹脂を配合する場合には、本発明に関わるアイオノマーを使用する部位に応じて樹脂の種類を選択することができる。すなわち、ゴルフボールのカバー部に使用する場合には、配合される樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィン及びポリスチレンが例示される。打感の向上を図るために、ポリウレタンが配合されていてもよい。ゴルフボールのコア部に使用する場合には、ナイロン、ポリアリレート、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、熱可塑性ポリウレタンエラストマー及び熱可塑性ポリエステルエラストマーが例示される。ボールの飛距離、スピン量など、競技者やプレイするコースによってもボールに求められる特性が変化するので、それらの要求に合わせて配合を様々に変化させることができる。

【００７６】

２種類以上の樹脂を組み合わせて樹脂組成物とする方法は、特に制限されない。前記のような公知の混錬機械を用いて混合することで、樹脂組成物を得ることができる。

【００７７】

＜ゴルフボール＞

本発明に関わるアイオノマーは、コア部又はカバー部の少なくとも一方に使用される。本発明に関わるアイオノマーを含むゴルフボールもまた、本発明の一態様である。ゴルフボールはコア部とカバー部のみからなるツーピースと呼ばれる２層構造のもの、マルチレイヤーと呼ばれる３層以上の構造を有するものがあるが、本発明に関わるアイオノマーは、そのいずれの層に用いられていてもよい。いずれか一つの層のみに用いられていてもよく、二つ以上の層に用いられていてもよい。二つ以上の層に用いる場合には、アイオノマーの成分を各々変更したり、樹脂組成物としたものを用いたりすることで、各層ごとに有利な特性を備えたアイオノマー又はその樹脂組成物を用いることができる。ゴルフボールの製造方法は、当業者に公知である（例えば、特開２０１９－０１０７５４号広報などを参照されたい）。本発明のアイオノマーは、硬化したときに高い耐摩耗性などの効果を奏するものである。本発明のアイオノマーは、好ましくは、硬化したときに下記ＪＩＳ　Ｋ７２０４－１９９９に準拠した条件で測定したテーバー摩耗量が、７．９ｍｇ／１０００回転以下、好ましくは６．５ｍｇ／１０００回転以下、更に好ましくは５．６ｍｇ／１０００回転以下である。

【実施例】

【００７８】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における物性の測定と評価は、以下に示す方法によって実施した。

また、表中のｎｏ　ｄａｔａは未測定を意味し、ｎｏｔ　ｄｅｔｅｃｔｅｄは検出限界未満を意味する。

【００７９】

＜測定と評価＞

（１）複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）の測定

１）試料の準備、測定

試料を厚さ１．０ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで溶融樹脂中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、５分間保持した。その後、表面温度２５℃のプレス機に移し替え、４．９ＭＰａの圧力で３分間保持することで冷却し、厚さが約１．０ｍｍの試料からなるプレス板を作製した。試料からなるプレス板を直径２５ｍｍ円形に加工したものをサンプルとし、動的粘弾性特性の測定装置としてＲｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ社製ＡＲＥＳ型回転式レオメータを用い、窒素雰囲気下において以下の条件で動的粘弾性を測定した。

・プレート：φ２５ｍｍ（直径）　パラレルプレート
・温度：１６０℃
・歪み量：１０％
・測定角周波数範囲：１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{2}　ｒａｄ／ｓ
・測定間隔：５点／ｄｅｃａｄｅ

複素弾性率の絶対値Ｇ＊（Ｐａ）の常用対数ｌｏｇＧ＊に対して位相角δをプロットし、ｌｏｇＧ＊＝５．０に相当する点のδ（度）の値をδ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）とした。測定点の中にｌｏｇＧ＊＝５．０に相当する点がないときは、ｌｏｇＧ＊＝５．０前後の２点を用いて、ｌｏｇＧ＊＝５．０におけるδ値を線形補間で求めた。また、測定点がいずれもｌｏｇＧ＊＜５であるときは、ｌｏｇＧ＊値が大きい方から３点の値を用いて２次曲線でｌｏｇＧ＊＝５．０におけるδ値を補外して求めた。

【００８０】

（２）重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）の測定

重量平均分子量（Ｍｗ）はゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求めた。また、分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、更に数平均分子量（Ｍｎ）を求め、ＭｗとＭｎの比

、Ｍｗ／Ｍｎによって算出した。
測定は下記の手順及び条件に従って行った。
【００８１】
１）試料の前処理
試料にカルボン酸基が含まれる場合は、例えばジアゾメタンやトリメチルシリル（ＴＭＳ）ジアゾメタンなどを用いたメチルエステル化などのエステル化処理を行い測定に用いた。また、試料にカルボン酸塩基が含まれる場合は酸処理を行い、カルボン酸塩基をカルボン酸基へと変性した後、上記のエステル化処理を行い測定に用いた。
【００８２】
２）試料溶液の調製
４ｍＬバイアル瓶に試料３ｍｇ及びｏ－ジクロロベンゼン３ｍＬを秤り採り、スクリューキャップ及びテフロン（登録商標）製セプタムで蓋をした後、センシュー科学製ＳＳＣ－７３００型高温振とう機を用いて１５０℃で２時間振とうを行った。振とう終了後、不溶成分がないことを目視で確認した。
【００８３】
３）測定
ウォーターズ社製Ａｌｌｉａｎｃｅ　ＧＰＣＶ２０００型に昭和電工製高温ＧＰＣカラムＳｈｏｗｄｅｘ　ＨＴ－Ｇ×１本及び同ＨＴ－８０６Ｍ×２本を接続し、溶離液にｏ－ジクロロベンゼンを使用し、温度１４５℃、流量：１．０ｍＬ／分下にて測定を行った。
【００８４】
４）較正曲線
カラムの較正は、昭和電工製単分散ポリスチレン（Ｓ－７３００、Ｓ－３９００、Ｓ－１９５０、Ｓ－１４６０、Ｓ－１０１０、Ｓ－５６５、Ｓ－１５２、Ｓ－６６．０、Ｓ－２８．５、Ｓ－５．０５、の各０．０７ｍｇ／ｍｌ溶液）、ｎ－エイコサン及びｎ－テトラコンタンの測定を上記と同様の条件にて行い、溶出時間と分子量の対数値を４次式で近似した。なお、ポリスチレン分子量（M_{PS}）とポリエチレン分子量（M_{PE}）の換算には次式を用いた。

$$M_{PE}=0.468\times M_{PS}$$

【００８５】
（３）メルトフローレート（ＭＦＲ）
ＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ－７２１０（１９９９年）の表１－条件７に従い、温度１９０℃、荷重２１．１８Ｎ（＝２．１６ｋｇ）の条件で測定した。
【００８６】
（４）融点及び結晶化度
融点は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）により測定した吸熱曲線のピーク温度によって示される。測定にはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製のＤＳＣ（ＤＳＣ７０２０）を使用し、次の測定条件で実施した。
試料約５．０ｍｇをアルミパンに詰め、１０℃／分で２００℃まで昇温し、２００℃で５分間保持した後に１０℃／分で３０℃まで降温させた。３０℃で５分間保持した後、再度、１０℃／分で昇温させる際の吸収曲線のうち、最大ピーク温度を融点Ｔｍとし、融解吸熱ピーク面積から融解熱（ΔＨ）を求め、その融解熱を高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の完全結晶の融解熱２９３Ｊ／ｇで除することにより、結晶化度（％）を求めた。
【００８７】
（５）カルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマー由来の構造単位量と炭素１，０００個当たりの分岐数の測定方法
本発明の共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマーに由来する構造単位量、及び炭素１，０００個当たりの分岐数は^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを用いて求められる。^{13}Ｃ－ＮＭＲは以下の方法によって測定した。
試料２００～３００ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン（$C_6H_4Cl_2$）と重水素化臭化ベ

ンゼン（C_6D_5Br）の混合溶媒（$C_6H_4Cl_2$／C_6D_5Br＝２／１（体積比））２．４ｍｌ及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液としてＮＭＲ測定試料とした。

ＮＭＲ測定は１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・ジャパン（株）のＡＶ４００Ｍ型ＮＭＲ装置を用いて１２０℃で行った。

^{13}Ｃ－ＮＭＲは、試料の温度１２０℃、パルス角を９０°、パルス間隔を５１．５秒、積算回数を５１２回以上、逆ゲートデカップリング法で測定した。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンの^{13}Ｃシグナルを１．９８ｐｐｍに設定し、他の^{13}Ｃによるシグナルの化学シフトはこれを基準とした。

【００８８】

１）試料の前処理

試料にカルボン酸塩基が含まれる場合は酸処理を行うことにより、カルボン酸塩基をカルボキシ基へと変性した後に測定に用いた。また試料にカルボキシ基が含まれる場合は、例えばジアゾメタンやトリメチルシリル（ＴＭＳ）ジアゾメタンなどを用いたメチルエステル化などのエステル化処理を適宜行ってもよい。

【００８９】

２）カルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマー由来の構造単位量の算出

＜Ｅ／ｔＢＡ＞

ｔＢＡのｔ－ブチルアクリレート基の四級炭素シグナルは、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの７９．６～７８．８に検出される。これらのシグナル強度を用い、以下の式からコモノマー量を算出した。

ｔＢＡ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ｔＢＡ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（Ｅ）〕

ここで、Ｉ（ｔＢＡ）、Ｉ（Ｅ）はそれぞれ、以下の式で示される量である。

$I(tBA)=I_{79.6\sim78.8}$

$I(E)=(I_{180.0\sim135.0}+I_{120.0\sim5.0}-I(tBA)\times7)/2$

【００９０】

＜Ｅ／ｔＢＡ／ｉＢＡ＞

ｔＢＡのｔ－ブチルアクリレート基の四級炭素シグナルは、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの７９．６～７８．８ｐｐｍ、ｉＢＡのイソブトキシ基のメチレンシグナルは７０．５～６９．８ｐｐｍ、イソブトキシ基のメチルシグナルは１９．５～１８．９ｐｐｍに検出される。これらのシグナル強度を用い、以下の式からコモノマー量を算出した。

ｔＢＡ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ｔＢＡ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（ｉＢＡ）＋Ｉ（Ｅ）〕

ｉＢＡ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ｉＢＡ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（ｉＢＡ）＋Ｉ（Ｅ）〕

ここで、Ｉ（ｔＢＡ）、Ｉ（ｉＢＡ）、Ｉ（Ｅ）はそれぞれ、以下の式で示される量である。

$I(tBA)=I_{79.6\sim78.8}$

$I(iBA)=(I_{70.5\sim69.8}+I_{19.5\sim18.9})/3$

$I(E)=(I_{180.0\sim135.0}+I_{120.0\sim5.0}-I(iBA)\times7-I(tBA)\times7)/2$

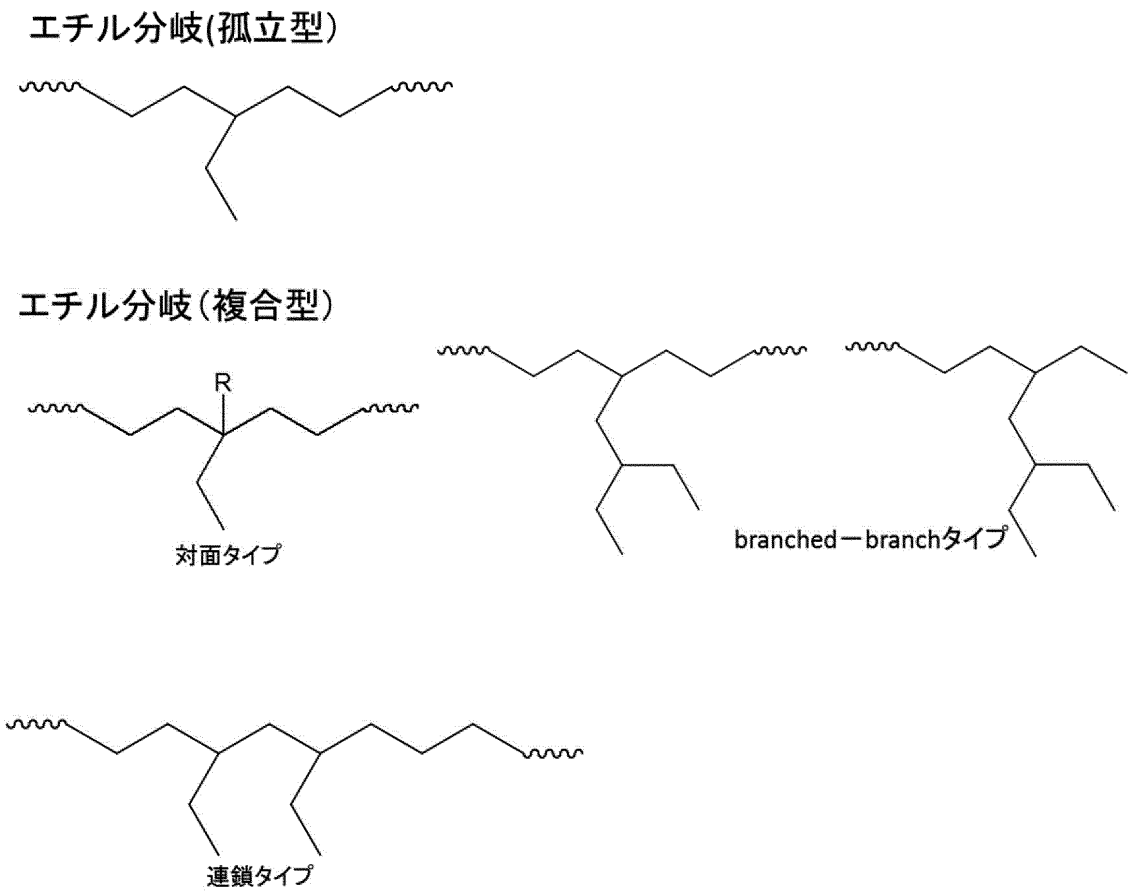
【００９１】

＜Ｅ／ｔＢＡ／ＮＢ＞

ｔＢＡのｔ－ブチルアクリレート基の四級炭素シグナルは、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの７９．６～７８．８ｐｐｍ、ＮＢのメチン炭素シグナルは４１．９～４１．１ｐｐｍに検出される。これらのシグナル強度を用い、以下の式からコモノマー量を算出した。

ｔＢＡ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ｔＢＡ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（ＮＢ）＋Ｉ（

Ｅ）〕
　ＮＢ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ＮＢ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（ＮＢ）＋Ｉ（Ｅ）〕
　　ここで、Ｉ（ｔＢＡ）、Ｉ（ＮＢ）、Ｉ（Ｅ）はそれぞれ、以下の式で示される量である。
Ｉ（ｔＢＡ）＝$I_{79.6\sim78.8}$
Ｉ（ＮＢ）＝（$I_{41.9\sim41.1}$）／２
Ｉ（Ｅ）＝（$I_{180.0\sim135.0}$＋$I_{120.0\sim5.0}$－Ｉ（ＮＢ）×７－Ｉ（ｔＢＡ）×７）／２
【００９２】
　なお、各モノマーの構造単位量が不等号を含む「＜０．１」で示されている場合、共重合体中の構成単位として存在しているが有効数字を考慮して０．１ｍｏｌ％未満の量であることを意味する。
【００９３】
３）炭素１，０００個当たりの分岐数の算出
　共重合体には、主鎖に分岐が単独で存在する孤立型と、複合型（主鎖を介して分岐と分岐が対面した対面タイプ、分岐鎖中に分岐のあるｂｒａｎｃｈｅｄ－ｂｒａｎｃｈタイプ、及び連鎖タイプ）が存在する。
　以下は、エチル分岐の構造の例である。なお、対面タイプの例において、Ｒはアルキル基を表す。
【００９４】
【化８】



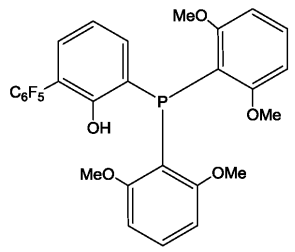
【００９５】
　炭素１，０００個当たりの分岐数は、以下の式のＩ（分岐）項に、下記のＩ（B1）、Ｉ（B2）、Ｉ（B4）のいずれかを代入し求める。B1はメチル分岐、B2はエチル分岐、B4はブチル分岐を表す。メチル分岐数はＩ（B1）を用い、エチル分岐数はＩ（B2）を用い、ブチ

ル分岐数はＩ（B4）を用いて求める。
　分岐数（個／炭素１，０００個当たり）＝Ｉ（分岐）×１０００／Ｉ（total）
ここで、Ｉ（total）、Ｉ（B1）、Ｉ（B2）、Ｉ（B4）は以下の式で示される量である。

$$I(\text{total}) = I_{180.0\sim135.0} + I_{120.0\sim5.0}$$
$$I(\text{B1}) = (I_{20.0\sim19.8} + I_{33.2\sim33.1} + I_{37.5\sim37.3}) / 4$$
$$I(\text{B2}) = I_{8.6\sim7.6} + I_{11.8\sim10.5}$$
$$I(\text{B4}) = I_{14.3\sim13.7} - I_{32.2\sim32.0}$$

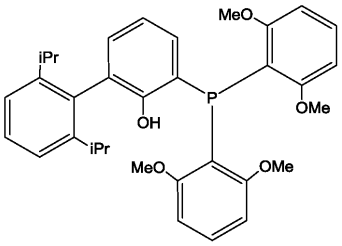
ここで、Ｉは積分強度を、Ｉの下つき添字の数値は化学シフトの範囲を示す。例えば$I_{180.0\sim135.0}$は１８０．０ｐｐｍと１３５．０ｐｐｍの間に検出した^{13}Ｃシグナルの積分強度を示す。
帰属は、非特許文献Macromolecules 1984, 17, 1756-1761、Macromolecules 1979, 12, 41を参考にした。
なお、各分岐数が不等号を含む「＜０．１」で示されている場合、共重合体中の構成単位として存在しているが有効数字を考慮して０．１ｍｏｌ％未満の量であることを意味する。また、ｎｏｔ　ｄｅｔｅｃｔｅｄは検出限界未満を意味する。
【００９６】
（６）赤外吸収スペクトル
試料を１８０℃にて３分間溶融し、圧縮成形して、厚さ５０μｍ程度のフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析により分析して、赤外吸収スペクトルを得た。
製品名：ＦＴ／ＩＲ－６１００　日本分光株式会社製
測定手法：透過法
検出器：ＴＧＳ（Ｔｒｉｇｌｙｃｉｎｅ　ｓｕｌｆａｔｅ）
積算回数：１６～５１２回
分解能：４．０ｃｍ$^{-1}$
測定波長：５０００～５００ｃｍ$^{-1}$
【００９７】
（７）摩耗量の測定
１）摩耗試験サンプルの作製方法
試料を、寸法：１５０ｍｍ×１５０ｍｍ、厚さ１ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで試料を溶融すると共に試料中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、３分間保持した。その後、４．９ＭＰａの圧力をかけた状態で、１０℃／分の速度で徐々に冷却し、温度が室温付近まで低下したところでモールドから成形板を取り出した。得られた成形板を温度２３±２℃、湿度５０±５℃の環境下で４８時間以上、状態調節した。状態調節後のプレス板を直径約１１５ｍｍの円形に切り抜き、中心に直径約６．５ｍｍの穴をあけ、摩耗試験サンプルとした。
【００９８】
２）摩耗試験条件
上記試験片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７２０４－１９９９に準拠し下記条件で摩耗損失量（ｍｇ）を測定した。
・装置：テーバー摩耗試験機（ロータリーアブレーションテスタ）＿（株）東洋精機製作所製
・摩耗輪：ＣＳ－１７
・回転数：６０回転／ｍｉｎ
・試験回数：１０００回転
・荷重：４．９Ｎ
【００９９】
（８）反発弾性率の測定

１）反発弾性率測定試験サンプルの作製方法
試料を、寸法：１００ｍｍ×７０ｍｍ、厚さ３ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで試料を溶融すると共に試料中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、３分間保持した。その後、４．９ＭＰａの圧力をかけた状態で、１０℃／分の速度で徐々に冷却し、温度が室温付近まで低下したところでモールドから成形板を取り出した。取り出した成形板を適当な大きさに打抜き５枚重ねて、寸法：φ２９ｍｍ（直径）、厚さ１２．５ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで試料を溶融すると共に試料中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、３分間保持した。その後、４．９ＭＰａの圧力をかけた状態で、１０℃／分の速度で徐々に冷却し、温度が室温付近まで低下したところでモールドから取り出すことで試験片を得た。得られた試験片を温度２３±２℃、湿度５０±５℃の環境下で４８時間以上、状態調節し、反発弾性率測定試験サンプルとした。
【０１００】
２）反発弾性率測定試験条件
上記試験片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　６２５５－２０１３に準拠し、リュプケ式反発弾性試験機（高分子計器（株）製）にて反発弾性率を測定した。
【０１０１】
（９）硬度（デュロメータ硬さ）の測定
１）硬度測定試験サンプルの作製方法
試料を、寸法：１００ｍｍ×７０ｍｍ、厚さ３ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで試料を溶融すると共に試料中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、３分間保持した。その後、４．９ＭＰａの圧力をかけた状態で、１０℃／分の速度で徐々に冷却し、温度が室温付近まで低下したところでモールドから成形板を取り出した。取り出した成形板を適当な大きさに打抜き、温度２３±２℃、湿度５０±５℃の環境下で８８時間以上、状態調節した後、２枚重ねたものを硬度測定試験サンプルとした。
【０１０２】
２）硬度測定試験条件
上記試験片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７２１５－１９８６に準拠し、（株）テクロック製ＧＳ－７１０を用いて、タイプＤ圧子を用いデュロメータＤ硬さ（ショアＤ硬度とも呼ばれる）を測定した。
【０１０３】
＜金属錯体の合成＞
（１）Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体の合成
Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体は、国際公開第２０１０／０５０２５６号に記載された合成例４に従い、下記の２－ビス（２，６－ジメトキシフェニル）ホスファノ－６－ペンタフルオロフェニルフェノール配位子（Ｂ－２７ＤＭ）を使用した。国際公開第２０１０／０５０２５６号の実施例１に準じて、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）（Ｎｉ（ＣＯＤ）２と称する）を用いて、Ｂ－２７ＤＭとＮｉ（ＣＯＤ）２とが１対１で反応したニッケル錯体（Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ）を合成した。
【化９】



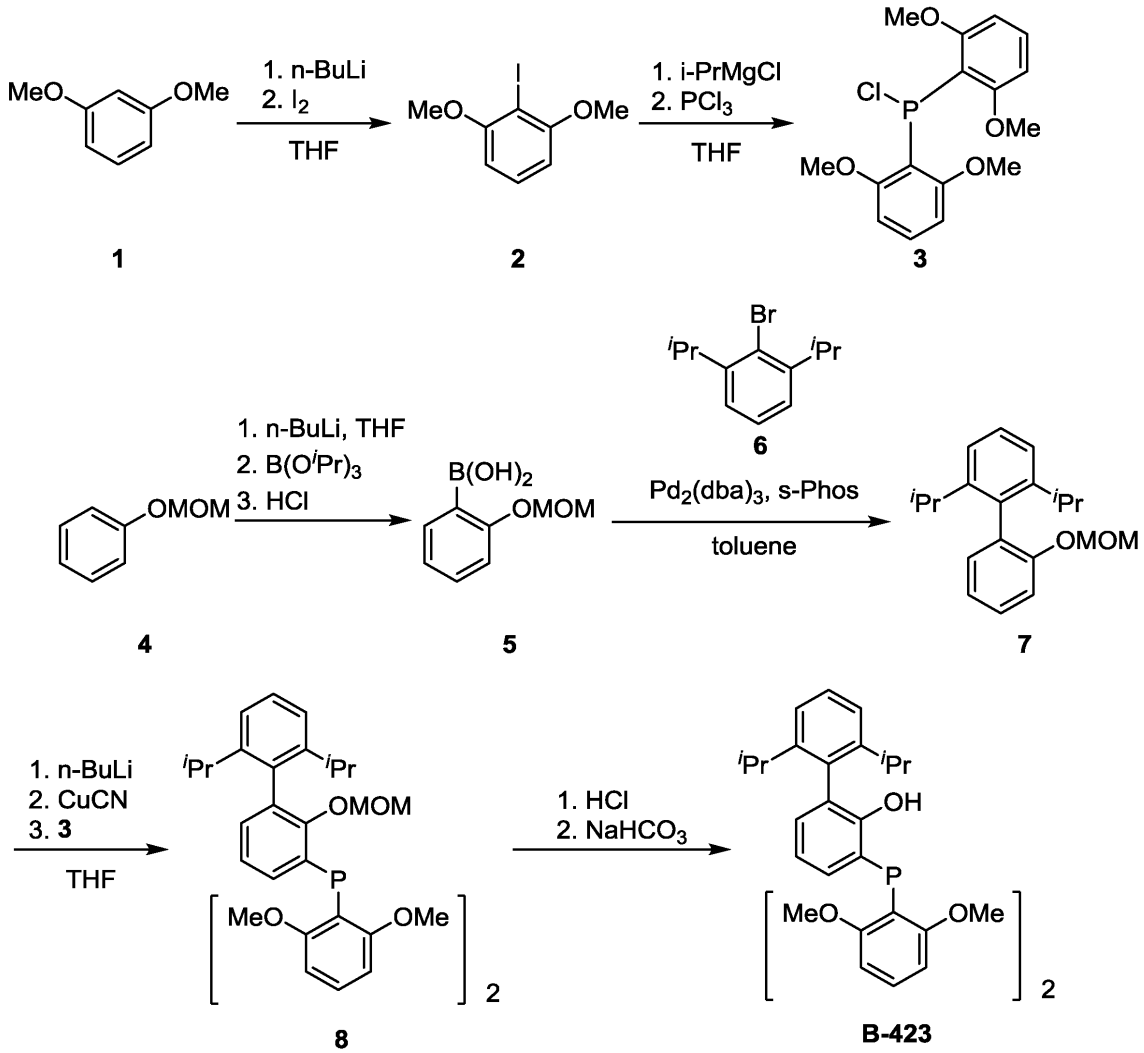
B-27DM

【０１０４】
（２）Ｂ－４２３／Ｎｉ錯体の合成
１）配位子Ｂ－４２３：２－ビス（２，６－ジメトキシフェニル）ホスファノ－６－（２，６－ジイソプロピルフェニル）フェノールの合成
【化１０】



B-423

以下のスキームに従って配位子Ｂ－４２３を合成した。
なお、以降の化学式中、－ＯＭＯＭとはメトキシメトキシ基（－ＯＣＨ$_2$ＯＣＨ$_3$）を表す。
【化１１】



【０１０５】
（ｉ）化合物２の合成
特許文献ＷＯ２０１０／０５０２５６に従って合成した。
【０１０６】

（ｉｉ）化合物３の合成
化合物２（２．６４ｇ、１０．０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ（５．０ｍｌ）溶液にｉｓｏ－ＰｒＭｇＣｌ（２Ｍ、５．２５ｍｌ）を０℃で加えた。反応混合物を２５℃で１時間撹拌した後、PCl_3（６１８ｍｇ、４．５０ｍｍｏｌ）を－７８℃で加えた。
反応混合物を２５℃まで３時間かけて昇温し、黄色懸濁液を得た。溶媒を減圧留去し、黄色固体を得た。この混合物を精製することなく、次の反応に用いた。
【０１０７】
（ｉｉｉ）化合物５の合成
化合物４（３０ｇ、２２０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ（２５０ｍｌ）溶液にｎ－ＢｕＬｉ（２．５Ｍ、９６ｍｌ）を０℃で加え、３０℃で１時間撹拌した。この溶液に$B(O^iPr)_3$（１２３ｇ、６５１ｍｍｏｌ）を－７８℃で加え、３０℃で２時間撹拌して白色懸濁液を得た。
塩酸（１Ｍ）を加えてｐＨ＝６～７に調整し、有機層を濃縮して混合物を得た。
得られた混合物を石油エーテル（８０ｍｌ）で洗浄し、化合物５を２６ｇ得た。
【０１０８】
（ｉｖ）化合物７の合成
化合物５（５．００ｇ、２７．５ｍｍｏｌ）、化合物６（４．４２ｇ、１８．３ｍｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（１６８ｍｇ、０．１８３ｍｍｏｌ）、ｓ－Ｐｈｏｓ（２－ジシロロヘキシルホスフィノ－２’，６’－ジメトキシビフェニル）（３７６ｍｇ、０．９１６ｍｍｏｌ）、K_3PO_4（７．３５ｇ、３４．６ｍｍｏｌ）を反応容器に量りとり、トルエン（４０ｍｌ）を加えた。この溶液を１１０℃で１２時間反応させ、黒色懸濁液を得た。
H_2O（５０ｍｌ）を加え、ＥｔＯＡｃ（５５ｍｌ×３）で抽出した。
有機層を食塩水（２０ｍｌ）で洗浄してNa_2SO_4で脱水した。
有機層を濾過して溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムで精製することにより１．３ｇのオイル状物質を得た。
【０１０９】
（ｖ）化合物８の合成
化合物７（６．５ｇ、２２ｍｍｏｌ）のＴＨＦ（４０ｍｌ）溶液にｎ－ＢｕＬｉ（２．５Ｍ、９．１５ｍｌ）を０℃で滴下し、３０℃に昇温して１時間撹拌した。この反応溶液を－７８℃に冷却してＣｕＣＮ（２．１ｇ，２３ｍｍｏｌ）を加え、３０℃で１時間撹拌した。
反応溶液を－７８℃に冷却して化合物３（６．７ｇ、２０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ（４０ｍｌ）溶液を加え、３０℃で１２時間撹拌して白色の懸濁液を得た。
懸濁液にH_2O（５０ｍｌ）を加えると白色沈殿が生じた。
白色沈殿を濾過で回収してジクロロメタン（２０ｍｌ）に溶解させ、アンモニア水（８０ｍｌ）を加えて３時間撹拌した。
生成物をジクロロメタン（５０ｍｌ×３）で抽出してNa_2SO_4で脱水した後、濃縮して黄色のオイル状物質を得た。このオイル状物質をシリカゲルカラムで精製し、化合物８を２．９ｇ得た。
【０１１０】
（ｖｉ）Ｂ－４２３の合成
化合物８（２．９ｇ、４．８ｍｍｏｌ）のジクロロメタン（２０ｍｌ）溶液にＨＣｌ／ＥｔＯＡｃ（４Ｍ、５０ｍｌ）を０℃で加え、３０℃で２時間撹拌して淡黄色溶液を得た。
溶媒を減圧留去した後、ジクロロメタン（５０ｍｌ）を加えた。
飽和$NaHCO_3$水溶液（１００ｍｌ）で洗浄し、Ｂ－４２３を２．５ｇ得た。
得られた配位子Ｂ－４２３のＮＭＲ帰属値を以下に示す。
［ＮＭＲ］
^1H ＮＭＲ（$CDCl_3$、δ、ｐｐｍ）：７．４９（ｔ、１Ｈ）、７．３３（ｔ、１

Ｈ）、７．２２（ｍ、４Ｈ）、６．９３（ｄ、１Ｈ）、６．８１（ｔ、１Ｈ）、６．４９（ｄｄ、４Ｈ）、６．４６（ｂｒ、１Ｈ）、３．５６（ｓ、１２Ｈ）、２．６３（ｓｅｐｔ、２Ｈ）、１．０５（ｄ、６Ｈ）、１．０４（ｄ、６Ｈ）；

^{31}Ｐ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、δ、ｐｐｍ）：－６１．６（ｓ）．

【０１１１】

２）Ｂ－４２３／Ｎｉ錯体の合成

Ｂ－４２３／Ｎｉ錯体は、Ｂ－４２３配位子を使用し、国際公開第２０１０／０５０２５６号の実施例１に準じて、ビスアセチルアセトナトニッケル（ＩＩ）（Ｎｉ（ａｃａｃ）２と称する）を用いて、Ｂ－４２３とＮｉ（ａｃａｃ）２とが１対１で反応したニッケル錯体（Ｂ－４２３／Ｎｉ）を合成した。

【０１１２】

＜（製造例１～製造例４）：アイオノマーベース樹脂前駆体の製造＞

遷移金属錯体（Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体又はＢ－４２３／Ｎｉ錯体）を用いて、エチレン／アクリル酸ｔＢｕ共重合体、エチレン／アクリル酸ｔＢｕ／アクリル酸エステル共重合体、及びエチレン／アクリル酸ｔＢｕ／ノルボルネン共重合体を製造した。特開２０１６－７９４０８号公報に記載された製造例１又は製造例３を参考に共重合体の製造を行い、金属触媒種、金属触媒量、トリオクチルアルミニウム（TNOA）量、トルエン量、コモノマー種、コモノマー量、エチレン分圧、重合温度、重合時間など、適宜変更した製造条件及び製造結果を表１、得られた共重合体の物性を表２に示す。

【０１１３】

【表１】

	金属錯体種	金属錯体量	TNOA	トルエン	コモノマー1	コモノマー2	コモノマー1濃度	コモノマー2濃度	重合条件			収量	触媒効率
									エチレン分圧	温度	時間		
		mmol	mmol	L			mmol/L	mmol/L	MPa	℃	分	g	g/mol
製造例1	B-27DM/Ni	1000	225	1000	アクリル酸t-ブチル	2-ノルボルネン	230	210	0.8	85	330	117000	1.2E+05
製造例2	B-423/Ni	1460	3573	1000	アクリル酸t-ブチル	アクリル酸i-ブチル	147	66	0.8	95	510	75000	5.1E+04
製造例3	B-423/Ni	550	136	1000	アクリル酸t-ブチル	-	135	-	0.8	102	200	93000	1.7E+05
製造例4	B-27DM/Ni	320	140	1000	アクリル酸t-ブチル	-	138	-	0.8	100	240	41000	1.3E+05

【０１１４】

【表２】

	コモノマー1	コモノマー2	コモノマー1含量	コモノマー2含量	融点 Tm	結晶化度	重量平均分子量	分子量分布パラメーター	メチル分岐量	エチル分岐量	ブチル分岐量
			mol%	mol%	℃	%	$Mw*10^{-4}$	Mw/Mn	個/1000C	個/1000C	個/1000C
製造例1	アクリル酸t-ブチル	2-ノルボルネン	5.1	2.9	80.5	14.6	3.8	2.3	0.5	not detected	not detected
製造例2	アクリル酸t-ブチル	アクリル酸i-ブチル	5.4	2.3	80.5	11.6	2.7	2.3	not detected	not detected	not detected
製造例3	アクリル酸t-ブチル	-	3.5	-	103.6	33	4.4	2.0	1.1	not detected	not detected
製造例4	アクリル酸t-ブチル	-	5.6	-	94.1	27.2	2.2	2.3	1.0	not detected	not detected

【０１１５】

＜（樹脂１～樹脂４）：アイオノマーベース樹脂の製造－１＞

容量５００ｍｌセパラブルフラスコに、得られた製造例１～製造例４の共重合体を４０ｇとパラトルエンスルホン酸一水和物を０．８ｇ、トルエンを１８５ｍｌ投入し、１０５℃で４時間撹拌した。イオン交換水１８５ｍｌを投入し撹拌、静置した後、水層を抜き出した。以後、抜き出した水層のｐＨが５以上となるまで、イオン交換水の投入と抜き出しを繰り返し行った。残った溶液から溶媒を減圧留去し、恒量になるまで乾燥を行なった。

得られた樹脂のＩＲスペクトルにおいて、ｔＢｕ基に由来する８５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの消失及び、エステルのカルボニル基に由来する１７３０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの減

少と、カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来する１７００ｃｍ$^{-1}$付近のピークの増加を観測した。
これにより、t-Ｂｕエステルの分解及びカルボン酸の生成を確認し、アイオノマーベース樹脂１～樹脂４を得た。得られた樹脂の物性を表３に示す。
【０１１６】
【表３】

ベース樹脂	樹脂組成	MFR	融点	結晶化度	構造単位量[Z]	－３．７４×[Z]＋１３０	位相角	メチル分岐量	エチル分岐量	ブチル分岐量
	A/B/C	190deg、2.16kg	Tm		[B]+[C]		δ (G*=0.1MPa)			
	mol/mol/mol	g/10min	℃	%	mol%		°	個/1000C	個/1000C	個/1000C
樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	17	84	20	8	100	62	0.5	not detected	not detected
樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	81	88	17	7.7	101	64	not detected	not detected	not detected
樹脂３	E/AA=96.5/3.5	13	108	38	3.5	117	64	1.1	not detected	not detected
樹脂４	E/AA=94.4/5.6	128	100	33	5.6	109	51	1.0	not detected	not detected

【０１１７】
＜実施例１～実施例１５：アイオノマーの製造＞
１）Ｎａイオン供給源の作製
容量６０ｍｌの小型ミキサーを取り付けた東洋精機（株）製ラボプラストミル：ローラミキサＲ６０型に、エチレン／メタクリル酸（ＭＡＡ）共重合体（三井・ダウポリケミカル（株）製　銘柄：Ｎｕｃｒｅｌ　Ｎ１０５０Ｈ）を２２ｇと炭酸ナトリウムを１８ｇ投入し、１８０℃、４０ｒｐｍで３分間混練することでＮａイオン供給源を作製した。
【０１１８】
２）Ｚｎイオン供給源の作製
容量６０ｍｌの小型ミキサーを取り付けた東洋精機（株）製ラボプラストミル：ローラミキサＲ６０型に、エチレン／メタクリル酸（ＭＡＡ）共重合体（三井・ダウポリケミカル（株）製　銘柄：Ｎｕｃｒｅｌ　Ｎ１０５０Ｈ）を２１．８ｇと酸化亜鉛を１８ｇとステアリン酸亜鉛を０．２ｇ投入し、１８０℃、４０ｒｐｍで３分間混練することでＺｎイオン供給源を作製した。
【０１１９】
３）：アイオノマーの作製
容量６０ｍｌの小型ミキサーを取り付けた東洋精機（株）製ラボプラストミル：ローラミキサＲ６０型に、樹脂１～樹脂３を４０ｇ投入し、１６０℃、４０ｒｐｍで３分間混練し溶解させた。その後、Ｎａイオン供給源又はＺｎイオン供給源を所望の中和度となるように投入し、２５０℃、４０ｒｐｍで５分間混練を行った。
得られた樹脂のＩＲスペクトルにおいて、カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来する１７００ｃｍ$^{-1}$付近のピークが減少し、カルボン酸塩基のカルボニル基に由来する１５６０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが増加していた。カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来する１７００ｃｍ$^{-1}$付近のピークの減少量から所望の中和度のアイオノマーが作製できていることを確認した。得られたアイオノマーの物性を表４、表５に示す。
【０１２０】

【表４】

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		MFR	位相角
		A/B/C	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA	190deg、2.16kg	δ (G*=0.1MPa)
		mol/mol/mol	mol%	mol%	g/10min	°
実施例１	樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	30	-	1.7	61
実施例２	樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	-	10	5.0	61
実施例３	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	45	-	2.2	54
実施例４	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	-	30	1.9	55
実施例５	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	23	-	1.5	59
実施例６	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	35	-	0.6	60
実施例７	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	51	-	0.2	54
実施例８	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	68	-	0.1	56
実施例９	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	20	1.2	55
実施例１０	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	40	0.2	54
実施例１１	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	60	0.03	55
実施例１２	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	80	0.01	56
実施例１３	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	60	-	0.7	54
実施例１４	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	80	-	0.2	54
実施例１５	樹脂４	E/AA=94.4/5.6	80	-	0.3	58

【０１２１】

【表５】

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		摩耗量	反発弾性率	硬度
		A/B/C	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA	テーバー摩耗	リュプケ式	デュロメータ硬度D
		mol/mol/mol	mol%	mol%	mg/1000回	%	-
実施例１	樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	30	-	4.0	59	61
実施例２	樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	-	10	2.4	42	55
実施例３	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	45	-	3.4	63	58
実施例４	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	-	30	4.3	44	52
実施例５	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	23	-	5.0	47	62
実施例６	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	35	-	4.2	49	61
実施例７	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	51	-	2.0	56	59
実施例８	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	68	-	0.1	62	58
実施例９	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	20	4.9	43	59
実施例１０	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	40	3.7	46	59
実施例１１	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	60	2.0	50	60
実施例１２	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	80	1.7	57	59
実施例１３	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	60	-	7.0	64	58
実施例１４	樹脂２	E/AA/iBA=92.3/5.4/2.3	80	-	6.2	65	60
実施例１５	樹脂４	E/AA=94.4/5.6	80	-	5.6	69	64

【０１２２】

（比較例１）：アイオノマーベース樹脂Ｅ／ＡＡ

アイオノマーベース樹脂である樹脂３を中和度０％アイオノマーとして用いた。物性を表６、表７に示す。

【０１２３】

（比較例２）：Ｅ／ＭＡＡベース二元アイオノマー

エチレンとメタクリル酸とメタクリル酸Ｎａの共重合体であって、高圧ラジカル法プロセスによって製造されたアイオノマー樹脂（三井・ダウポリケミカル（株）製　銘柄：ＨＩＭＩＬＡＮ　ＨＩＭ１５５５）を参考アイオノマーとして用いた。物性を表６、表７に示す。

【０１２４】

（比較例３）：Ｅ／ＭＡＡベース二元アイオノマー

エチレンとメタクリル酸とメタクリル酸Ｎａの共重合体であって、高圧ラジカル法プロセスによって製造されたアイオノマー樹脂（三井・ダウポリケミカル（株）製　銘柄：ＨＩＭＩＬＡＮ　ＨＩＭ１６０５）を参考アイオノマーとして用いた。物性を表６、表７に示す。

【０１２５】

（比較例４）：Ｅ／ＭＡＡベース二元アイオノマー

エチレンとメタクリル酸とメタクリル酸Ｚｎの共重合体であって、高圧ラジカル法プロセスによって製造されたアイオノマー樹脂（三井・ダウポリケミカル（株）製　銘柄：ＨＩＭＩＬＡＮ　ＨＩＭ１６５２）を参考アイオノマーとして用いた。物性を表６、表７に示す。

【０１２６】

【表６】

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		MFR	位相角
		A/B/C	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA	190deg、2.16kg	δ (G*=0.1MPa)
		mol/mol/mol	mol%	mol%	g/10min	°
比較例１	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	-	13	64
比較例２	-	E/MAA/=96.1/3.9	38	-	10	49
比較例３	-	E/MAA/=94.6/5.4	30	-	2.8	46
比較例４	-	E/MAA/=96.9/3.1	-	17	5.5	41

【０１２７】

【表７】

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		摩耗量	反発弾性率	硬度
		A/B/C	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA	テーバー摩耗	リュプケ式	デュロメータ硬度D
		mol/mol/mol	mol%	mol%	mg/1000回	%	-
比較例１	樹脂３	E/AA=96.5/3.5	-	-	8	37	58
比較例２	-	E/MAA/=96.1/3.9	38	-	16	53	56
比較例３	-	E/MAA/=94.6/5.4	30	-	10	62	61
比較例４	-	E/MAA/=96.9/3.1	-	17	18	38	52

【０１２８】

＜実施例と比較例の結果の考察＞

［本発明のアイオノマーと従来のアイオノマーの比較］

表４、５における実施例１、６、９は、特定の遷移金属触媒により製造されたベース樹脂と金属イオン源とからなるアイオノマーであるため、その分子構造は実質的に直鎖状であり、位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）は５０°以上である。一方、表６、７における比較例２～４は従来アイオノマーであり、高圧ラジカル法により製造されたベース樹脂と金属イオン源とからなるアイオノマーであるため、その分子構造は多くの長鎖分岐を有し、複素弾性率の絶対値Ｇ＊＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ））は５０°未満である。

実施例１と比較例３、実施例６と比較例２、実施例９と比較例４は、それぞれ、構造単位（Ｂ）の含有量と金属種、中和度はともに同程度であるため直接比較・評価ができるため、以下に比較を説明する。

実施例１、実施例６、実施例９の本願アイオノマーと比較例３、比較例２、比較例４の従来アイオノマーは反発弾性率と硬度は同程度であるが、実施例１、実施例６、実施例９のほうが比較例３、比較例２、比較例４よりも摩耗量が格段に少ない。そのため、実施例１、実施例６、実施例９の本願アイオノマーは比較例３、比較例２、比較例４の従来アイオノマーよりも耐摩耗性に優れる。

このことは、位相角δ（Ｇ＊＝０．１ＭＰａ）が５０°以上である本発明の直鎖状アイオノマーでは、従来の多分岐状アイオノマーよりも相対的に耐摩耗性、反発弾性、及び硬

度のバランスに優れることを示している。
【０１２９】
さらに、上記で比較したもの以外の実施例についても、図３に示すとおり反発弾性率と摩耗量との関係において、本願アイオノマーではいずれも比較例よりも良好な性能バランスを示すことがわかる。
【０１３０】
［本発明におけるアイオノマーの金属イオン種、中和度について］
表６における比較例１は実施例５～１２のベース樹脂であり、アイオノマーにおける中和度０％に相当する。中和度が０％よりも高い実施例５～１２は、中和度が０％の比較例１よりも摩耗量が格段に少ない。このことは本願のアイオノマーならば中和度が０％よりも高ければ、金属種に関わらず優れた耐摩耗性を有することを示している。
【０１３１】
［本発明におけるアイオノマーの組成、中和度、金属イオン種について］
実施例１～実施例１５は、それぞれベース樹脂の組成、中和度、金属イオン種が異なるアイオノマーであるが、どれも比較例の従来アイオノマーと比べ、反発弾性率、硬度は同等で摩耗量は格段に少ない。
このことは、本発明のアイオノマーならばベース樹脂の組成、中和度、金属イオン種によらず、相対的に耐摩耗性、反発弾性、及び硬度のバランスに優れることを示している。
【０１３２】
本願のアイオノマーが従来のアイオノマーよりも耐摩耗性が優れる理由は、おそらく分子構造の違いが大きく影響しているものと考えられる。本願のアイオノマーは図２に示すように実質的に直鎖状の分子構造を有しており、従来のアイオノマーは図１に示すように多くの長鎖分岐を有する多分岐状の分子構造を有している。直鎖状の分子構造に比べ多分岐状の分子構造の場合、分子中に多数の分子鎖末端を有することになる。摩耗試験は凹凸のある摩耗輪により表面を変形させ破壊する試験であるが、変形を加えられた際に破壊のきっかけとなるのが分子鎖末端であるため、この分子鎖末端の数が少ない直鎖状構造の方が分子鎖末端を多く有する多分岐状構造よりも耐摩耗性に優れると考えられる。
【産業上の利用可能性】
【０１３３】
本開示のアイオノマーを用いたゴルフボール用樹脂は、従来のアイオノマーと比較して、耐摩耗性が格段に優れ、かつ耐摩耗性（摩耗量）、反発弾性（反発弾性率）及び、硬度（デュロメータ硬度Ｄ）のバランスに優れる。そのため、ゴルフボールに有用であり、例えば、繰り返しクラブとの衝突に曝され耐久性が求められる練習用ゴルフボールなどに有用に用いることができる。

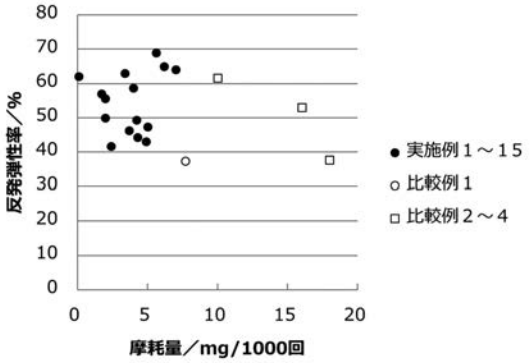
【図１】



【図２】



【図３】


80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
5
10
15
20
反発弾性率／%
摩耗量／mg/1000回
● 実施例１～１５
○ 比較例１
□ 比較例２～４