

(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



(10) 国際公開番号

WO 2009/128444 A1

(43) 国際公開日

2009年10月22日(22.10.2009)

PCT

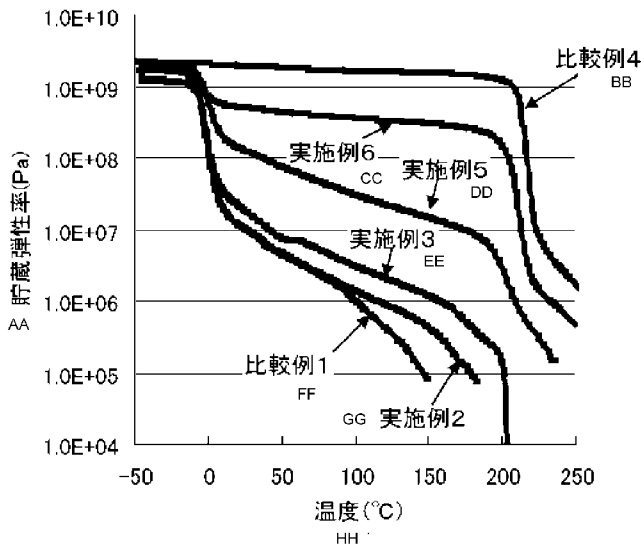
- (51) 国際特許分類:  
C08L 53/00 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)  
C08F 4/6592 (2006.01) H01B 7/02 (2006.01)  
C08F 297/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057497
- (22) 国際出願日: 2009年4月14日(14.04.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-105606 2008年4月15日(15.04.2008) JP  
特願 2008-172868 2008年7月2日(02.07.2008) JP  
特願 2008-301947 2008年11月27日(27.11.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 荒井 亨 (ARAI, Toru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 長谷川 勝(HASEGAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 見山 彰(MIYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 小西 邦彦(KONISHI, Kunihiko) [JP/JP]; 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 鈴木 茂(SUZUKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 園田 吉隆, 外(SONODA, Yoshitaka et al.); 〒1630453 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル53階 園田・小林特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

[図1]



AA STORAGE MODULUS (Pa)  
 BB COMPARATIVE EXAMPLE 4  
 CC EXAMPLE 6  
 DD EXAMPLE 5  
 EE EXAMPLE 3  
 FF COMPARATIVE EXAMPLE 1  
 GG EXAMPLE 2  
 HH TEMPERATURE (°C)

(57) Abstract: Disclosed is a thermoplastic resin composition comprising: a cross-copolymer which meets specific requirements; and a polyphenylene ether resin, wherein the cross-copolymer is contained in an amount of 5 to 95 mass% and the polyphenylene ether resin is contained in an amount of 95 to 5 mass%. The thermoplastic resin composition has excellent heat resistance, excellent softness, excellent flexibility, excellent stretching properties, and excellent scratch/abrasion resistance.

(57) 要約: 特定の条件を満たすクロス共重合体及びポリフェニレンエーテル系樹脂を含む樹脂組成物であって、クロス共重合体5~95質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が95~5質量%の範囲であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物により、耐熱性と、軟質性、可撓性、伸び、耐傷つき摩耗性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

WO 2009/128444 A1



(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,

NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：熱可塑性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性と、軟質性、可撓性、伸び、耐傷つき摩耗性に優れる熱可塑性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] ポリフェニレンオキシドとしても知られるポリフェニレンエーテル（以下、PPEと略記する）は高いガラス転移温度を有する耐熱性熱可塑性エンジニアリング樹脂である。PPEの成型加工性、可撓性、伸びを向上させるために、PPEは、たとえばハイインパクトポリスチレンのようなスチレン系樹脂と組み合わせた組成物（変成PPE）、あるいはエラストマーと組み合わせた組成物として用いられることが多い。

PPEに配合しうるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物（SEBS等）、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水添物（SEPS等）等のスチレン系エラストマーや、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体等の $\alpha$ オレフィン系エラストマーなどがある。PPEにスチレン系エラストマーを配合することはPPEの耐衝撃改良や軟質化技術としても広く知られており、当業界にて周知である（特許文献1～4）。これらのうち、水添（水素添加）を行っていないブタジエンやイソプレンとスチレンとの共重合体は、主鎖二重結合の存在のため熱や光に対する安定性、耐候性が低い。またエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体は、PPEとの相溶性が低い。そのため、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物（SEBS等）、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水添物（SEPS等）等の水添ブロック共重合体が相溶化剤として用いられる場合が多い。しかしながら、水添された共重合体（SEBS、SEPS等）はそのプロセス故に高価であることから、水

素添加を必要としない材料が求められている。

この様な観点から、ポリフェニレンエーテル樹脂にエチレンスチレン（芳香族ビニル化合物）共重合体を配合した樹脂組成物が検討されている（特許文献5～9）。

[0003] しかし、エチレンスチレン共重合体は、共重合形式がベルヌーイ、一次または二次マルコフ統計で記述される統計的共重合（いわゆるランダム共重合）体であるため、軟質である低スチレン含量の共重合体の場合はポリフェニレンエーテルとの相溶性が不足して耐熱性が十分には発現せず、一方、スチレン含量が高い場合はガラス転移温度が室温付近と高いため軟質性が不足するという問題を有していた。かくして、ポリフェニレンエーテル樹脂にエチレンスチレン（芳香族ビニル化合物）共重合体を配合しても、耐熱性および軟質性の両面において十分な樹脂組成物を得ることができなかった。

[0004] 一方、ポリフェニレンエーテル樹脂とは別に、熱可塑性樹脂として、エチレンスチレン共重合体に少量のジビニルベンゼンを共重合し、ジビニルベンゼンユニットのビニル基を介して異種ポリマー鎖（クロス鎖）を導入する方法、いわゆるクロス共重合体の製造方法および本方法により得られるクロス共重合体が提案されている（特許文献10、11）。本方法により得られるポリスチレンをクロス鎖として有するクロス共重合体は、スチレン-エチレン共重合体の熱可塑性エラストマーとしての優れた特性を生かしながら、その耐熱性をポリスチレンのガラス転移温度付近（約100℃）まで向上させることができる。しかしながら、かかるクロス重合体の熱可塑性エラストマーとしての優れた特性を生かしたまま、その耐熱性をさらに向上させた樹脂組成物を得ることが望まれている。

[0005] 特許文献1：特開昭53-71158号

特許文献2：特開昭54-88960号

特許文献3：特開昭59-100159号

特許文献4：EP 0, 209, 874 B 1号公報

特許文献5：特開平11-181272号公報

特許文献6：特表2002-533478号公報

特許文献7：特開2000-178388号公報

特許文献8：特開2000-198918号公報

特許文献9：特公平8-3001号公報

特許文献10：再表00/037517号公報

特許文献11：WO2007139116号公報

### 発明の概要

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性と、軟質性、可撓性、伸び、耐傷つき摩耗性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的としている。

[0007] 本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の条件を満たすクロス共重合体を5～95質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂を95～5質量%の範囲で含む熱可塑性樹脂組成物が、クロス共重合体またはポリフェニレンエーテル系樹脂を単独で含む樹脂組成物に比べて、優れた耐熱性、軟質性、可撓性、伸び、耐傷つき摩耗性を示すことを見出した。

[0008] すなわち本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、以下の(1)～(4)の条件：

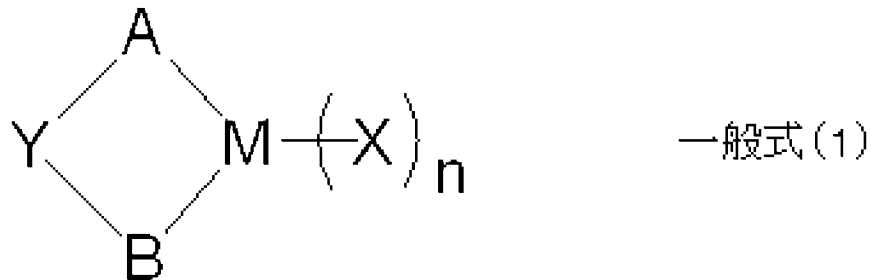
(1) シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行ってオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成する配位重合工程と、合成されたオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物モノマーとをアニオン重合開始剤またはラジカル重合開始剤を用いて重合させるクロス化工程とを含む製造方法により製造され；

(2) 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組成が、芳香族ビニル化合物含量5モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエン含量0.01モル%以上0.3モル%以下、残部がオレフィン含量であり；

(3) 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が下記

の一般式（１）：

[化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、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。

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

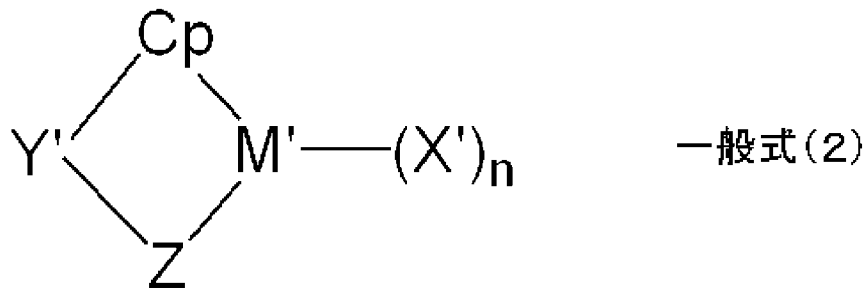
Xは、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、または炭素数1～20の炭化水素置換基を有するアミド基である。Xが複数の場合、X同士は結合を有しても良い。

nは、1または2の整数である。

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。]

または一般式（２）：

[化2]



[式中、

Cpは非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。

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、硼素残基である。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、酸素またはイオウを含み、窒素、酸素またはイオウでM'に配位する配位子でY'と結合を有し、他に水素、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。]

で表される遷移金属化合物と、助触媒とから構成され；および

(4) クロス化工程で得られるクロス共重合体に対す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

が50～95質量%である；

を満たすクロス共重合体5～99質量%、並びに、ポリフェニレンエーテル系樹脂95～1質量%、を含む。

- [0009] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来のポリフェニレンエーテル系樹脂と比べて優れた剛性や伸びを示すとともに、従来のスチレン-エチレン共重合体やクロス共重合体と比べて軟質性、力学物性、耐傷つき摩耗性等その熱可塑性エラストマーとしての特性を維持、向上しつつ大幅に向上した耐熱性を示す。かくして、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、軟質性、可撓性、伸び、耐傷つき摩耗性において極めて優れた特性を示す。

### 図面の簡単な説明

- [0010] [図1]実施例2、3、5、6および比較例1、4で得られた組成物の粘弾性スペクトル。

### 発明を実施するための形態

- [0011] 以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、以下の(1)～(4)の条件：

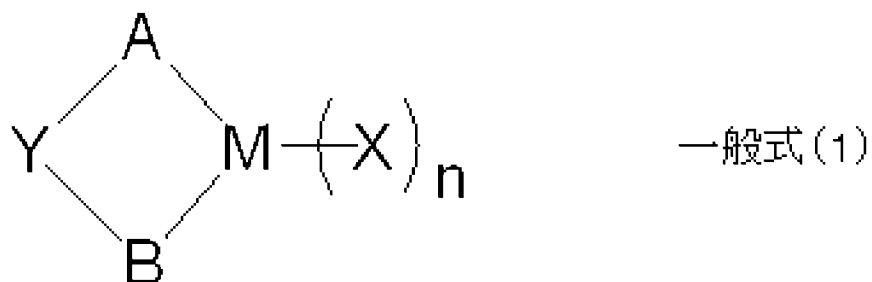
(1) シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行ってオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を合成する配位重合工程と、合成されたオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物モノマーとをアニオン重合開始剤またはラジカル重合開始剤を用いて重合させるクロス化工程とを含む製造方法により製造され；

(2) 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組成が、芳香族ビニル化合物含量5モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエン含量0.01モル%以上0.3モル%以下、残部がオレフィン含量であり；

(3) 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が下記の一般式(1)：



[化3]



[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、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。

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

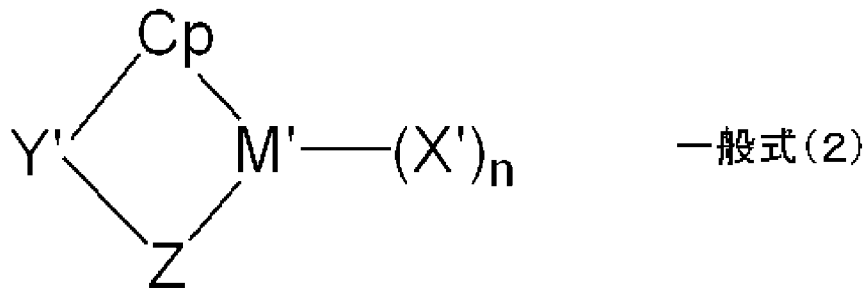
Xは、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、または炭素数1～20の炭化水素置換基を有するアミド基である。Xが複数の場合、X同士は結合を有しても良い。

nは、1または2の整数である。

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。]

または一般式(2)：

[化4]



[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。

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、硼素残基である。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、酸素またはイオウを含み、窒素、酸素またはイオウでM'に配位する配位子でY'と結合を有し、他に水素、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。]

で表される遷移金属化合物と、助触媒とから構成され；および

(4) クロス化工程で得られるクロス共重合体に対す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

が50～95質量%である；

を満たすクロス共重合体5～99質量%、並びに、ポリフェニレンエーテル系樹脂95～1質量%、を含む。

[0012] クロス共重合体は、主鎖であるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体に、クロス鎖である芳香族ビニル化合物モノマーから構成されるポリマー鎖が、主鎖芳香族ポリエンユニットを介して結合している構造（クロス共重合構造、またはSegregated star copolymer構造）を含むと考えられるが、本明細書におけるクロス共重合体は本構造には限定されず、後述する製造方法により得られる全ての共重合体を含むものとして定義される。

クロス共重合体のMFR値は、特に限定されないが、一般的には200℃、荷重98Nで測定して0.01g/10分以上、300g/10分以下である。

[0013] クロス共重合体の製造において、その配位重合工程に用いられるオレフィンとしては、エチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、すなわちプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ビニルシクロヘキサンや環状オレフィン、すなわちシクロペンテン、ノルボルネンが挙げられる。好ましくは、エチレン、またはエチレンと $\alpha$ -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-オクテン等との混合物が用いられ、特に好ましくは、エチレンが用いられる。

[0014] 配位重合工程に用いられる芳香族ビニル化合物モノマーは、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。

[0015] 配位重合工程に用いられる芳香族ポリエンは10以上30以下の炭素数を持ち、複数の二重結合（ビニル基）と単数または複数の芳香族基とを有し、

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またはラジカル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。

[0016] 配位重合工程で得られる主鎖であるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の組成が、芳香族ビニル化合物含量5モル%以上40モル%以下、芳香族ポリエン含量0.01モル%以上0.3モル%以下、残部がオレフィン含量である条件を満たすことにより、特に優れた軟質性を有するクロス共重合体を得ることが出来る。オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の組成は、公知の一般的方法により上記範囲に制御することができるが、最も簡単にはモノマー仕込み組成比を変更することにより達成できる。

[0017] 上記オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の組成が、芳香族ビニル化合物含量5モル%未満の場合、オレフィン連鎖構造に由来する結晶構造、例えばエチレン連鎖やプロピレン連鎖に基づく結晶構造が一定以上存在し、最終的に得られる樹脂組成物の軟質性が損なわれてしまう場合があり、さらに成型加工時に結晶化による収縮等によって成型体の寸法安定性が損なわれてしまう場合がある。クロス共重合体とした場合のオレフィン結晶性および他の結晶性も含めた総結晶融解熱は50 J/g以下、好ましくは30 J/g以下である。総結晶融解熱はDSCにより50°C~ほぼ200°Cの範囲に観測される融点に由来するピークの面積の総和から求めることが出来る。

[0018] 上記オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の組成が、芳香族ビニル化合物含量40モル%を超える場合には、そのガラス転移温度が室温付近、例えば10°C以上にまで上昇し、軟質性や耐寒性が損なわれてしまうことがある。さらに、配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の組成が芳香族ビニル化合物含量1

5モル%以上35モル%以下、芳香族ポリエン含量0.01モル%以上0.3モル%以下、残部がオレフィン含量である条件を満たすことにより、軟質性で耐寒性に優れた樹脂組成物を得ることが可能となる。

[0019] さらに配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の芳香族ポリエン含量は0.01モル%以上0.3モル%以下、好ましくは0.01モル%以上0.2モル%以下である。上記範囲未満ではクロス共重合体としての特性が充分ではなく、上記範囲より高いと成形加工性が悪化してしまう場合がある。

[0020] 配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の重量平均分子量は、成型加工性を考慮すると、100万以下3万以上、好ましくは30万以下3万以上である。オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の分子量分布(Mw/Mn)は、一般的に1.5以上8以下、好ましくは1.5以上6以下、最も好ましくは1.5以上4以下である。分子量分布がこれらより高い値の場合、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ポリエン部分の自己架橋が起こっている場合があり、成形加工性の悪化やゲル化が懸念される場合がある。

[0021] 配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の重量は、クロス化工程を経て最終的に得られるクロス共重合体重量の50質量%以上95質量%以下が好ましく、特に60質量%以上90質量%以下であることが好ましい。この範囲であれば、軟質性および可撓性、伸びに優れるクロス共重合体を得ることが出来る。配位重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の、クロス化工程を経て最終的に得られるクロス共重合体重量に対する割合(質量%)については、配位重合終了時に重合液を一部サンプリングし分析して求めた主鎖ポリマー生成質量とクロス化工程後の重合液を一部サンプリングし分析して求めたクロス共重合体生成質量とから求めることが可能である。または、主鎖オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体の組成と、得られたクロス共重合体の組成を比較することで求めることも可能である。

[0022] クロス共重合体の製造において、そのクロス化工程に用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとしては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が例示でき、好ましくはスチレンである。配位重合工程に用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとクロス化工程において用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとが同一であることが好ましい。最も好ましくは配位重合工程で用いられる芳香族ビニル化合物モノマーがスチレンであり、かつクロス化工程において用いられる芳香族ビニル化合物モノマーがスチレンでありその一部または全部が配位重合工程における未反応スチレンである。

[0023] クロス化工程に於いては、芳香族ビニル化合物モノマーに加えて、アニオン重合やラジカル重合可能なモノマーを添加しても良い。その添加量は、用いる芳香族ビニル化合物モノマー量に対して最大でも等モル量までである。

クロス化工程では上記モノマー以外に、配位重合工程で重合されずに重合液中に少量残存する芳香族ポリエンも重合されて良い。

[0024] クロス鎖部分の長さ（分子量）は、クロス化されなかったホモポリマーの分子量から推定できるが、その長さは、重量平均分子量として、好ましくは5000以上15万以下、さらに好ましくは5000以上10万以下、特に好ましくは5000以上5万以下である。また、その分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は好ましくは5以下、特に好ましくは3以下である。

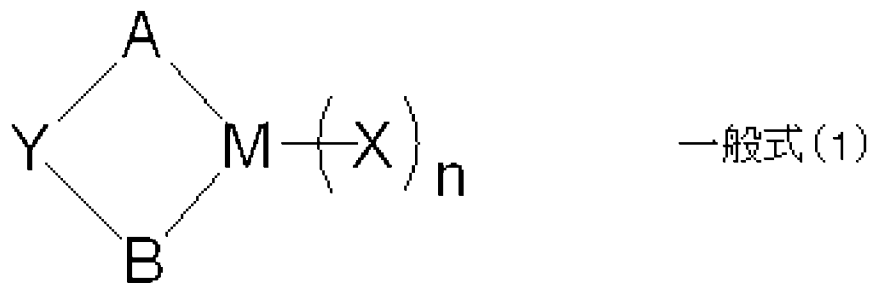
[0025] 以下に、本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いるクロス共重合体の製造方法について詳細に説明する。

#### <配位重合工程>

配位重合工程においては、シングルサイト配位重合触媒が用いられる。好ましくは、下記の一般式（1）または（2）で表される遷移金属化合物と、後述する助触媒とを組み合わせ使用とする。

[0026] <遷移金属化合物>

[化5]



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、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、例えば置換ベンゾインデニル基とは、置換可能な任意の数の水素を置換基である炭素数1～5のアルキル基や炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基で置換したベンゾインデニル基を示す。本置換基は、1個または2個の珪素、酸素、硫黄、燐原子を含んでも良い。置換インデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換フルオレニル基についても同様である。

非置換ベンゾインデニル基としては、4, 5-ベンゾ-1-インデニル基、5, 6-ベンゾ-1-インデニル基、6, 7-ベンゾ-1-インデニル基が例示でき、4, 5-ベンゾ-1-インデニル基が好ましい。非置換インデニル基としては1-インデニル基、2-インデニル基が例示でき、1-インデニル基が好ましい。

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

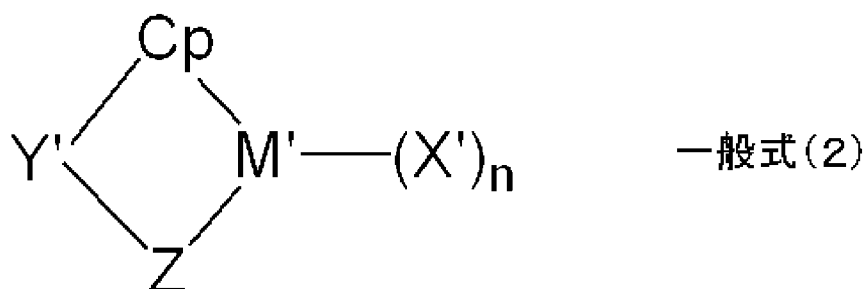
Xは、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、

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。X が複数の場合、X 同士は結合を有しても良い。n は、1 または 2 の整数である。

M はジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

好ましくは、A、B は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インデニル基から選ばれる基である。

[0027] [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、例えば置換ベンゾインデニル基とは、置換可能な任意の数の水素を置換基である炭素数 1～5 のアルキル基や炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアルキルアリール基で置換したベンゾインデニル基を示す。本置換基は、1 個または 2 個の珪素、酸素、硫黄、燐原子を含んでも良い。置換シクロペンタフェナンスリル基、置換インデニル基、置換シクロペンタジエニル基、置換フルオレニル基についても同様である。

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、硼素残基である。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、酸素またはイオウを含み、窒素、酸素またはイオウで M' に配位する配位子で Y' と結合を有し、他に水素、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。

[0028] 一般式 (1) で示され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された置換メチレン架橋構造を有する遷移金属化合物を挙げることができる。一般式 (2) で示される遷移金属化合物の好適な例としては、EP-416815A 公報、USP 6323294 B1 公報に具体的に例示された遷移金属化合物を挙げることができる。

[0029] さらに用いられるシングルサイト配位重合触媒の遷移金属化合物が一般式 (1) で示される構造を有し、かつ A、B は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インデニル基から選ばれる基であり、Y は A、B と結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基 (1 ~ 3 個の窒素、酸素、硫黄、燐、珪素原子を含んでもよい) を有するメチレン基であり、かつ本遷移金属化合物がラセミ体である場合、得られる本組成範囲のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は、オレフィン-芳香族ビニル化合物の交互構造、好ましくはエチレン-芳香族ビニル化合物交互構造にアイソタクティックの立体規則性を有し、そのためクロス共重合体は本交互構造に由来する微結晶性を有することが出来る。この場合、オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は、立体規則性がない場合と比較し交互構造の微結晶性に基づく良好な力学物性や耐油性を与えることができ、この特徴は最終的にクロス共重合体にも受け継ぐことが出来る。

[0030] さらに用いられる一般式 (1) で示される遷移金属化合物の A、B が非置

換ベンゾインデニル基、または、非置換インデニル基から選ばれる基である場合、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製造における重合活性が非常に高く、好適である。

[0031] <助触媒>

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が、そのような助触媒として、メチルアルミノキサン（またはメチルアルモキサンまたはMAOと記す）等のアルモキサンまたは硼素化合物が好適に用いられる。用いられ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、W000/20426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。

[0032] 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。

[0033] 助触媒として硼素化合物を用いる場合には、硼素原子/遷移金属原子比で0.01~100の比で用いられるが、好ましくは0.1~10、特に好ましくは1で用いられる。0.01より小さいと有効に遷移金属化合物を活性化出来ず、100を超えると経済的に不利となる。

遷移金属化合物と助触媒は、重合設備外で混合、調製しても、重合時に設備内で混合してもよい。

[0034] 配位重合工程でオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を製造するにあたっては、上記に例示した各モノマー、遷移金属化合物および助触媒を接触させるが、接触の順番、接触方法は任意の公知の方法を用いることができる。

[0035] 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やシクロヘキサンやトルエン、エチルベンゼンを用いる。重合形態は溶液重合、スラリー重合のいずれでもよい。また、必要に応じ、バッチ重合、連続重合、予備重合、多段式重合等の公知の方法を用いることができる。

[0036] 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良い。また、バッチタイプの予備重合缶を有していても良い。さらには気相重合等の方法を用いることができる。

[0037] 重合温度は、 $-78^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ が適当である。 $-78^{\circ}\text{C}$ より低い重合温度は工業的に不利であり、 $200^{\circ}\text{C}$ 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、 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $160^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ ~ $160^{\circ}\text{C}$ 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 $1$ ~ $30$ 気圧、特に工業的に特に好ましくは、 $1$ ~ $10$ 気圧である。

[0038] 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交互構造の微結晶性による結晶融点は概ね $50^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、DSCによるその結晶融解熱は $1$ ~ $30$  J/g以下であるので、クロス共重合体は総体として、 $50$  J/g以下、好ましくは $30$  J/g以下の結晶融解熱を有することができる。本範囲の結晶融解熱の結晶性は、クロス共重合体の軟質性、成型加工性に悪影響は与えず、むしろ優れた力学物性や耐油性の面で有益である。

[0039] 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においては、TUS/DOU値は $1.1$ より高い値をとり、概ね

1. 2以上10以下、好ましくは1.2以上5以下の値をとる。TUS/DOU値がより大きい場合、芳香族ポリエンユニット含量が少なすぎ、本発明のクロス共重合体としての機能が失われてしまう場合がある。また、TUS/DOU値が1.1以下の場合、芳香族ポリエンユニット含量が多すぎて主鎖に由来する機能が失われやすくなり、またクロス共重合体の成形加工性が悪化したり、クロス共重合体中にゲル分が生成したりする恐れがある。ここで、TUSは、共重合体に含まれるトータルのビニル基含量で、芳香族ポリエンユニットに由来するビニル基とポリマー末端のビニル基の含量の総和であり、<sup>1</sup>H-NMR測定により求められる。またDOU値は主鎖オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体に含まれる芳香族ポリエンユニット含量である。TUS/DOU値の意味、求め方については、米国特許US6414102、US6265493、US6096849等が開示されている。

[0040] <クロス化工程>

クロス化工程では、配位重合工程で得られたオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と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またはラジカル重合開始剤を用いてアニオン重合またはラジカル重合を行う。

[0041] クロス化工程で、アニオン重合が採用される場合には、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良い。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。

溶媒は、連鎖移動等の不都合を生じない混合アルカン系溶媒やシクロヘキサンや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。

[0042] クロス化工程でラジカル重合が採用される場合には、芳香族ビニル化合物の重合や共重合に使用できる公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。そのような例として過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等必要に応じて当業者は自由に選択することが出来る。

そのような例は、日本油脂カタログ有機過酸化物organic peroxides第10版 ([http://www.nof.co.jp/business/chemical/pdf/product01/Catalog\\_all.pdf](http://www.nof.co.jp/business/chemical/pdf/product01/Catalog_all.pdf)からダウンロード可能)、和光純薬カタログ等に記載されており容易に入手することが出来る。

[0043] 重合開始剤の使用量に特に制限はないが一般的にはモノマー100質量部に対し、0.001~5質量部用いる。過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等の開始剤、硬化剤を用いる場合には、その半減期を考慮し、適切な温度、時間で硬化処理を行う。この場合の条件は、開始剤、硬化剤に合わせて任意であるが、一般的には50℃から150℃程度の温度範囲が適当である。ラジカル重合工程には、クロス鎖の分子量制御を主な目的として公知の連鎖移動剤を用いることが出来る。そのような連鎖移動剤の例としては、t-ブチルメルカプタン等のメルカプタン誘導体、 $\alpha$ -スチレンダイマー等が挙げられる。

溶媒は、アルカン系溶媒やシクロヘキサンやベンゼン等の溶媒が特に好ましいが、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。

[0044] クロス化工程では、芳香族ビニル化合物モノマーの重合転換率が高いほど好ましい力学物性や光学物性のクロス共重合体を得られる。そのため、比較的短い時間で容易に芳香族ビニル化合物モノマーの高重合転換率が達成可能なアニオン重合が好ましく採用される。

[0045] クロス化工程は、上記の配位重合工程の後に実施される。この際、配位重合工程で得られた共重合体を、クラムフォーミング法、スチームストリッピング法、脱揮槽、脱揮押し機等を用いた直接脱溶媒法等、任意のポリマー回収法を用いて、重合液から分離、精製してクロス化工程に用いても良い。

しかし、配位重合後の重合液から、残留オレフィンを放圧後、あるいは放圧せずに、次のクロス化工程に用いるのが、経済的に好ましい。重合体を重合液から分離せずに、重合体を含んだ重合溶液をクロス化工程に使用できることが本発明の特徴の1つである。

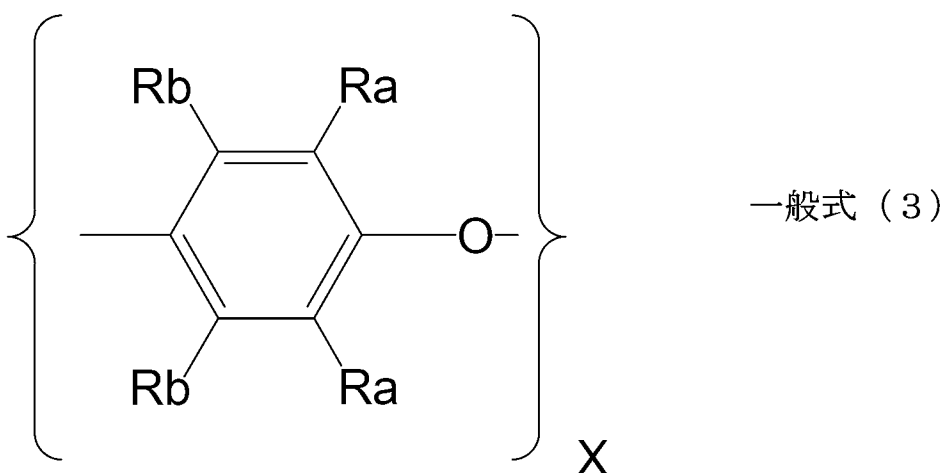
[0046] 重合形態は、ラジカルまたはアニオン重合に用いられる任意の公知の方法を用いることができる。重合温度は、 $-78^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ が適当である。 $-78^{\circ}\text{C}$ より低い重合温度は工業的に不利であり、 $200^{\circ}\text{C}$ を超えると連鎖移動等が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$ 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 $1$ ~ $30$ 気圧、工業的に特に好ましくは、 $1$ ~ $10$ 気圧である。

[0047] <ポリフェニレンエーテル系樹脂>

ポリフェニレンエーテル系樹脂は、実質的に以下の一般式(3)で示されるポリフェニレンエーテル単位から構成される樹脂であり、必要に応じて他に芳香族ビニル化合物系重合体を樹脂質量に対して $80$ 質量%まで、好ましくは $50$ 質量%まで含むことを特徴とする。

[0048] [化7]



式中、 $R_a$ は、炭素 $1$ ~ $4$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれる基である。 $R_b$ は、水素、炭素 $1$ ~ $4$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれる基であり、少なくとも一方は水素である。

Xは繰り返し単位を示す1以上の整数である。樹脂中に含まれる各ポリフェニレンエーテル単位は、お互いに同一でも異なっても良い。

[0049] 樹脂中に含まれる各ポリフェニレンエーテル単位は、同一でも異なっても良い。このようなポリフェニレンエーテル系樹脂の例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル単位等の単独の繰り返し構造からなる重合体またはこれら単位の共重合体が挙げられる。ポリフェニレンエーテルは、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等を含んでも良い。さらに、種々のフェニレンエーテルユニット、例えばヒドロキシ基、アミノメチル基やN-フェニルアミノメチル基を有するフェニレンエーテル単位を全体の20重量%まで、その部分構造として共重合していても良い。

[0050] 本発明に用いるポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量は、特に限定されることはないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリスチレン換算重量平均分子量で2,000~300,000で、成形加工性を考慮した場合、その好ましい範囲は約5,000~100,000である。

[0051] 一般にポリフェニレンエーテル系樹脂は、芳香族ビニル化合物系重合体を含む変性樹脂として供給される場合が多い。ポリフェニレンエーテル系樹脂に含まれる芳香族ビニル化合物系重合体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルス

チレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物の単独重合体またはこれらの共重合体等が挙げられる。芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとしては、ブタジエン、イソプレン、その他の共役ジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらのアミド誘導体やエステル誘導体、アクリロニトリル、無水マレイン酸及びその誘導体が挙げられる。芳香族ビニル化合物系重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、3万から50万の範囲である。また、これらの樹脂をポリブタジエン等のゴムで補強したいわゆるハイインパクトポリスチレン（HIPS）でも良い。芳香族ビニル化合物系重合体は、用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂全質量に対して80質量%まで含むことができる。

本発明で用いることが可能なポリフェニレンエーテル系樹脂は、例えばSABIC Innovative Plastics社から製品名ノリルとして、また旭化成ケミカルズ社からは製品名ザイロンとして、三菱エンジニアリングプラスチック社からは製品名ユピエースとして提供されている。

[0052] クロス共重合体とポリフェニレンエーテル系樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物を製造する方法は特に限定されず、公知の適当なブレンド法を用いることができる。例えば、単軸、二軸のスクリュウ押出機、バンバリー型ミキサー、プラストミル、コニーダー、加熱ロールなどで熔融混合を行うことができる。熔融混合を行う前に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーなどで各原料を均一に混合しておくこともよい。熔融混合温度はとくに制限はないが、通常130～350℃、好ましくは150～300℃が一般的である。

[0053] <熱可塑性樹脂組成物>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、クロス共重合体5～99質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が95～1質量%の範囲であることを特徴の一つとする。特に、A硬度50以上95以下の耐熱性熱可塑性エラストマーを目的とした場合、その組成はクロス共重合体20～99質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が80～1質量%の範囲であることが好ましく、クロス共重



合体 20～95 質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が 80～5 質量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0054] 驚くべき事に本発明に於いては、熱可塑性樹脂組成物の質量に対し、ポリフェニレンエーテル系樹脂添加量が僅か数質量%であっても、有意にその耐熱性が向上する。さらに、ポリフェニレンエーテル系樹脂添加量が 80 質量%という大量であっても、熱可塑性樹脂組成物の A 硬度は 95 程度を維持することができ、軟質性（エラストマー性）を維持できるという特徴がある。かかる耐熱性熱可塑性エラストマーは、引張試験において、50%以上 1500%未満の破断点伸びと、およそ 10MPa 以上 100MPa までの破断点強度を有することができ、しかも、耐熱変形試験において 130°C 以上の耐熱変形温度、好ましくは 140°C 以上の耐熱変形温度を有することができる。

[0055] また、かかる耐熱性熱可塑性エラストマーは、A 硬度 70 以上の場合、粘弾性スペクトル測定（測定周波数 1 Hz）により観察される貯蔵弾性率（ $E'$ ）が  $10^6$  Pa まで低下する温度が 120°C 以上、A 硬度 50 以上 70 未満の場合、粘弾性スペクトル測定（測定周波数 1 Hz）により観察される貯蔵弾性率（ $E'$ ）が  $10^5$  Pa まで低下する温度が 140°C 以上であり、耐熱性に優れている。

[0056] さらに、かかる耐熱性熱可塑性エラストマーは、粘弾性スペクトル測定（測定周波数 1 Hz）に於いて、サンプル測定長 10 mm で測定した際、サンプルの残留伸び（ $\delta L$ ）が 10% に達する温度（すなわちサンプル測定長が 11 mm に達する温度）が 115°C 以上であり、高温における弾性回復性が高い。

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂とクロス共重合体とを組み合わせることによってクロス共重合体が有する耐傷つき摩耗性が維持または向上するため、熱可塑性樹脂組成物は耐傷つき摩耗性においても優れている。

[0057] また、クロス共重合体 5～20 質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が 95～80 質量%の範囲である場合に、引張試験において破断伸びが 5% 以

上50%未満の範囲であることから、ポリフェニレンエーテル系樹脂単独と比較して可撓性、伸びに優れた熱可塑性樹脂組成物とすることが可能である。

[0058] 熱可塑性樹脂組成物の好ましいMFR（260℃、荷重10kgで測定）は、0.1g/10分以上200g/10分以下、さらに好ましくは0.3g/10分以上、100g/10分以下である。ポリフェニレンエーテル系樹脂とクロス共重合体とを組み合わせることによって、ポリフェニレンエーテル系樹脂単独と比較して、優れたMFR（成形加工性）を有する熱可塑性樹脂組成物とすることが可能である。

[0059] 熱可塑性樹脂組成物は、摺動性に優れる特性を有する。クロス共重合体にポリフェニレンエーテル系樹脂を添加することで、クロス共重合体単独の場合と比較して、その表面の摩擦係数が減少し摺動性を向上させることができる。特にその組成がクロス共重合体5～20質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が95～80質量%の範囲である場合、軸受け、すり板、ギア等、摺動性が必要とされる用途に適する。

[0060] <任意添加成分>

熱可塑性樹脂組成物には、他に、本発明の目的を損なわない範囲内で必要に応じて、通常の樹脂に用いられる添加剤、例えば、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、耐光剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤、防曇剤、発泡剤、難燃剤、難燃助剤等を添加しても良い。

[0061] <可塑剤>

熱可塑性樹脂組成物には従来塩ビや他の樹脂に用いられる公知の任意の可塑剤を配合することが出来る。用いられる可塑剤は炭化水素系可塑剤、または含酸素または含窒素系可塑剤である。炭化水素系可塑剤の例としては、脂肪族炭化水素系可塑剤、芳香族炭化水素系可塑剤やナフテン系可塑剤が例示でき、含酸素または含窒素系可塑剤としてはエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、エーテル系可塑剤、またはアミド系可塑剤が例示できる。

これらの可塑剤は、熱可塑性樹脂組成物の硬度、あるいは流動性（成形加工性）の調整に用いることができる。またガラス転移温度を低下させ、脆化温度を下げる効果がある。

[0062] エステル系可塑剤の例としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、アジピン酸エステル、セバチン酸エステル、アゼレート系エステル、クエン酸エステル、アセチルクエン酸エステル、グルタミン酸エステル、コハク酸エステル、酢酸エステル等のモノ脂肪酸エステル、リン酸エステルやこれらのポリエステルである。

エポキシ系可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油が挙げられる。

エーテル系可塑剤の例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、これらの共重合体、混合物が挙げられる。

アミド系可塑剤の例としては、スルホン酸アミドが挙げられる。これら可塑剤は単独で用いても、複数を用いてもよい。

[0063] 本発明に特に好ましく用いられるのはエステル系可塑剤である。これらの可塑剤は、芳香族ビニル化合物ーオレフィンー芳香族ポリエン共重合体との相溶性に優れ、可塑化効果に優れ（ガラス転移温度低下度が高い）、ブリードが少ないという利点がある。

可塑剤の配合量は、熱可塑性樹脂組成物またはその樹脂組成物100質量部に対して、可塑剤1質量部以上25質量部以下、好ましくは1質量部以上15質量部以下である。1質量部未満では上記効果が不足し、25質量部より高いとブリードや、過度の軟化、それによる過度のべたつきの発現等の原因となる場合がある。

[0064] <無機質充填剤（フィラー）>

無機質充填剤は、熱可塑性樹脂組成物に難燃性を付与するためにも用いられる。無機質充填剤の体積平均粒子径は、好ましくは50 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下の範囲である。体積平均粒子径が、0.5 $\mu$ m未満であったり50 $\mu$ mを超えるとフィルム化したときの力学物性（引張強度、破断伸

度等)の低下が生じるとともに柔軟性の低下やピンホールの発生を引き起こしてしまうことがある。体積平均粒子径は、レーザ回析法で測定した体積平均粒子径である。

[0065] 無機質充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、トリフェニルホスフィート、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化モリブデン、リン酸グアニジン、ハイドロタルサイト、スネークタイト、硼酸亜鉛、無水硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、酸化アンチモン、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、赤燐、タルク、アルミナ、シリカ、ベーマイト、ベントナイト、珪酸ソーダ、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムであり、これらから選ばれる1種又は2種以上の化合物が使用される。特に、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、炭酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いるのが難燃性の付与効果に優れ、経済的に有利である。

[0066] 無機質充填剤の配合量は、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対し1~500質量部、好ましくは5~200質量部の範囲である。無機質充填剤が1質量部未満では、難燃性が劣る場合がある。一方で、無機質充填剤が500質量部を超えると、樹脂組成物の成形性及び強度等の機械的物性が劣る場合がある。

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

[0067] <難燃剤>

有機難燃剤としてはペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロドデカンなどの臭素化合物、トリフェニルホスフェートなどの芳香族のリン酸エステル、赤リン、ハロゲンを含むリン酸エ

ステル等のリン化合物、1, 3, 5-トリアジン誘導体等の含窒素化合物、塩素化パラフィン、臭素化パラフィン等のハロゲン含有化合物が例示できる。

無機難燃剤としては上記無機質充填材でもあるアンチモン化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が例示できる。これら難燃剤は、用途に応じ、適切な添加量で用いることが出来る。これらは公知の適当な難燃助剤と共に用いても良い。難燃剤は例えば、特開平11-199724、特表2002-533478号公報等にも記載されている。

[0068] <耐光剤>

本発明に用いられる耐光剤は、公知の耐光剤である。一般的には耐光剤は、光エネルギーを無害な熱エネルギーに変換する紫外線吸収剤と光酸化で生成するラジカルを捕捉するヒンダードアミン系光安定剤から構成される。紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤の質量比は1:100~100:1の範囲で、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤の質量の合計量を耐光剤質量とし、その使用量は、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対し、0.05~5質量部の範囲である。

[0069] <樹脂組成物>

熱可塑性樹脂組成物は、さらに以下に挙げるオレフィン系ポリマーとの樹脂組成物として用いることが出来る。この場合、熱可塑性樹脂組成物は樹脂組成物全体質量に対し50~99質量%の範囲で用いることが出来る。熱可塑性樹脂組成物はオレフィン系ポリマーに対し比較的良好な相溶性を示すため、得られる樹脂組成物は比較的軟質であり、ポリオレフィンと比較し、耐熱性、耐溶剤性、難燃性が向上する特徴がある。

[0070] 使用できる「オレフィン系ポリマー」は、炭素数2~20までのオレフィンモノマーからなるオレフィン単独重合体または共重合体であり、例えば高密度ポリエチレン(LDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリオレフィンエラストマー(POE)、アイソタクティックポリプロピレン(i-PP、ホモPP、ランダムP

P、ブロックPPを含む)、シンジオタクティックポリプロピレン (s-PP)、アタクティックポリプロピレン (a-PP)、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ノルボルネン共重合体、エチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体が挙げられる。必要に応じてブタジエンや $\alpha$ - $\omega$ ジエン等のジエン類を共重合した共重合体でも良い。このような例としてはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体等が挙げられる。以上のオレフィン系ポリマーは、その実用樹脂としての物性、成形加工性を発現するために、ポリスチレン換算重量平均分子量として、1万以上、好ましくは3万以上50万以下、好ましくは30万以下が必要である。

[0071] さらに熱可塑性樹脂組成物は、ブロック共重合体系ポリマーとの組成物として用いることが可能で、組成物の全体質量に対し1~99質量%の範囲で用いることが出来る。熱可塑性樹脂組成物に含まれるクロス共重合体が良好な軟質性と耐油性を有するため、ブロック共重合体系ポリマーとの組成物においてはブロック共重合体の軟質性、力学物性を損なわずに耐油性を付与することが出来る。

[0072] 使用できる「ブロック共重合体系ポリマー」は、アニオン重合またはその他の重合方法によるリビング重合により得られるジブロック、トリブロック、マルチブロック、スターブロックあるいはテーパーブロック構造を有するブロック共重合体である。この様な例として、スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン共重合体 (SIS) やこれらの水添物 (SEBSやSIPS) が挙げられる。以上のブロック共重合体系ポリマーは、その実用樹脂としての物性、成形加工性を発現するために、ポリスチレン換算重量平均分子量として、5000以上、好ましくは1万以上、50万以下、好ましくは30万以下が必要である。

[0073] さらに熱可塑性樹脂組成物は、「石油樹脂、水添石油樹脂」との組成物として用いることが可能で、その添加量は熱可塑性樹脂組成物100質量部に対し、一般的に1~40質量部、好ましくは1~20質量部である。「石油樹脂、水添石油樹脂」を添加することで、各種物性、機能性を保持しつつ流動性を向上させ、各種成型加工法に適合させることが可能となる。

[0074] さらに熱可塑性樹脂組成物は、「ポリアミド系樹脂」および/または「ポリエステル系樹脂」との組成物として用いることが可能で、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対してこれらの樹脂を1~100質量部の範囲で添加することが出来る。このような樹脂組成物は、本樹脂組成物の耐熱性、軟質性、力学物性に加え、優れた高温耐油性、剛性と靱性のバランスを付与することが出来る。用いられる「ポリアミド系樹脂」は、例えば特開平8-217972号公報に記載のポリアミドが、「ポリエステル系樹脂」は、例えば特開平5-186680号公報記載のポリエステルが挙げられる。

[0075] 樹脂組成物を製造する方法は特に限定されず、公知の適当なブレンド法を用いることができる。例えば、単軸、二軸のスクリュウ押出機、バンバリー型ミキサー、プラストミル、コニーダー、加熱ロールなどで熔融混合を行うことができる。熔融混合を行う前に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーなどで各原料を均一に混合しておくこともよい。熔融混合温度はとくに制限はないが、一般的には150~300℃、好ましくは200~250℃である。

[0076] 各種組成物の成形法としては、真空成形、射出成形、ブロー成形、押出し成形、異型押し出し成形等公知の成形法を用いることができる。

[0077] <フィルム、テープ基材>

熱可塑性樹脂組成物またはそれを含む樹脂組成物をフィルム（シート）に成形して用いる場合、その厚みに特に制限はないが、一般に3μm~1mm、好ましくは10μm~0.5mmである。

フィルムを製造するには、インフレーション成形、Tダイ成形、カレンダー成形、ロール成形などの成形法を採用することができる。かかるフィルム

は、物性の改善を目的として、他の適当なフィルム、例えば、アイソタクティックまたはシンジオタクティックのポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン（LDPE、またはLLDPE）、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等のフィルムと多層化することができる。

[0078] 熱可塑性樹脂組成物またはそのフィルムの具体的用途は、特に限定されないが、その優れた力学物性、風合い、耐油性、耐傷つき摩耗性、耐熱性から、様々な表皮材として有用である。例えば合成皮革、特に自動車内装用の合成皮革に好適に用いることができる。

自動車用内装材としては、例えばインパネ、ドアトリム、シートの表皮、天井材、床材の表皮、ハンドル、ブレーキ、レバー、グリップ等の表皮が例示できる。また、フロアマット材としても好適に使用できる。これらの用途の場合、ポリオレフィン系またはポリウレタン系の発泡シートと共に多層化して用いてもよく、それ自体を発泡させて用いることも出来る。必要に応じて各種コート剤をその表面に塗布しても良い。また、熱可塑性樹脂組成物を基材と共に多層射出成形（二色成型）を行い、基材と表皮材からなる多層成型品とすることもできる。また、熱可塑性樹脂組成物に発泡剤を添加し、射出成形時にコアバックにより、表皮層を発泡させることもできる。

[0079] また、フィルムは各種テープ基材として用いることが出来る。テープ基材として用いる場合、熱可塑性樹脂組成物の軟質性、耐熱性、耐油性、特徴ある引張物性、難燃性がメリットとなる。テープ基材には、公知の粘着剤、添加剤、成型方法を用いることができる。このような粘着剤、添加剤、成型方法は例えば特許公開公報2000-111646号公報に記載されている。かかるテープ基材からなる粘着テープは、各種結束テープ、保護用テープ、固定用テープとして好適に用いることが出来る。

[0080] フィルムは必要に応じて、コロナ、オゾン、プラズマ等の表面処理、防曇剤塗布、滑剤塗布、印刷等を実施することができる。フィルムは、必要に応じて1軸または2軸等の延伸配向を行った延伸フィルムとして作製すること



が出来る。フィルムは必要に応じて、熱、超音波、高周波等の手法による融着、溶剤等による接着等の手法によりフィルム同士、あるいは他の熱可塑性樹脂等の材料と接合することができる。

またフィルムを、例えば100 $\mu$ m以上の厚みを有する場合、真空成形、圧縮成形、圧空成形等の熱成形等の手法により食品、電気製品等の包装用トレーを成形することができる。

[0081] 更に、熱可塑性樹脂組成物は、各種電線被覆材、ケーブル被覆材として好適に用いることができる。その際には、熱可塑性樹脂組成物の軟質性、耐熱性、耐油性、耐傷つき摩耗性、難燃性がメリットとなる。また、熱可塑性樹脂組成物は、低誘電率かつ低誘電損失であり、高周波絶縁用の各種電線被覆材、ケーブル被覆材や高周波絶縁材として利用可能である。本利用の観点からは、本発明の熱可塑性樹脂組成物の1GHzにおける誘電率は、好ましくは2.0以上2.8以下、誘電損失( $\tan \delta$ )は好ましくは0.0005以上0.005以下の範囲である。

[0082] 上記に記載した熱可塑性樹脂組成物のうち、A硬度50~95までの範囲の耐熱性熱可塑性エラストマーは、架橋処理や動的加硫処理を行っていないにもかかわらず、軟質性と高い耐熱性、成形加工性を両立できる特徴がある。しかし、さらに高い耐熱性や高度の耐油性を付与するために、熱可塑性樹脂組成物に対して公知の架橋法、または動的加硫処理を行うこともできる。例えば、架橋の方法は、特表平10-505621号公報に、動的加硫の方法は、特開平11-293045や特開平11-293046号公報に記載されている。

[0083] さらに樹脂組成物は、公知の方法で発泡体とすることができる。発泡体は、連続気泡、独立気泡いずれでもよく、押し出し発泡、ビーズ発泡等公知の製造方法を適用できる。発泡体の製造方法は、再表00/037517号公報、特表2001-514275号公報、特表2002-506903号公報に記載されている方法が採用できる。このような発泡体は自動車バンパー充填物や自動車構造材、あるいは各種ガスケットとして有用である。

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

### 実施例

[0084] 以下、実施例により本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

[0085] 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。

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、日本電子社製 $\alpha$ -500を使用し、重クロロホルム溶媒または重1,1,2,2-テトラクロロエタン溶媒を用い、TMSを基準として測定した。ここでいうTMSを基準とした測定は以下のような測定である。先ずTMSを基準として重1,1,2,2-テトラクロロエタンの3重線 $^{13}\text{C}$ -NMRピークを中心ピークのシフト値を決めた。次いで共重合体を重1,1,2,2-テトラクロロエタンに溶解して $^{13}\text{C}$ -NMRを測定し、各ピークシフト値を、重1,1,2,2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークを基準として算出した。重1,1,2,2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークのシフト値は73.89 ppmであった。測定は、これら溶媒に対し、ポリマーを3質量/体積%溶解して行った。

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

[0086] 共重合体中のスチレン含量の決定は、 $^1\text{H}$ -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、測定は、80~100°Cで行った。TMSを基準としてフェニル基プロトン由来のピーク(6.5~7.5 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。

[0087] 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  $\phi$ 7.8×300

mm（東ソー社製）を2本直列に繋いで用いた。

カラム温度：40℃

溶媒：THF

送液流量：1.0 ml/min.

[0088] DSC測定は、セイコーインスツルメンツ社製EXSTAR6000を用い、窒素気流下で行った。すなわち樹脂組成物10mgを用い、昇温速度10℃/分で-50℃から240℃までDSC測定を行い、融点、結晶融解熱及びガラス転移点を求めた。1回目の測定後液体窒素で急冷した後に行う2度目の測定は行わなかった。

[0089] <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℃、時間5分間、圧力50 kg/cm<sup>2</sup>）により成形した厚さ1.0mmのシートを用いた。粘弾性スペクトル測定用のサンプルは、同条件で得た厚さ0.5mmのシートから切り出すことで得た。

[0090] <引張試験>

JIS K-6251に準拠し、シートを2号1/2号型テストピース形状にカットし、オリエンテック社製テンシロンUCT-1T型引張試験機を用い、引張速度500mm/minにて測定した。

[0091] <A硬度>

1mm厚シートを重ねて、JIS K-7215プラスチックのデュロメータ硬度試験法に準じてタイプAのデュロメータ硬度を求めた。なお、この硬度は瞬間値である。

[0092] <粘弾性スペクトル>

上記加熱プレス法により得た厚み約0.5mmのフィルムから測定用サンプル（3mm×40mm）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1Hz、温度領域-50℃～+250℃の範囲で測定した。

サンプルの残留伸び（ $\delta L$ ）測定に関わるその他測定パラメーターは以下

の通りである。

測定周波数 1 Hz

昇温速度 4 °C/分

サンプル測定長 10 mm

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

[0093] <テーパー摩耗試験H-2 2 摩耗輪>

テーパー摩耗試験はJIS K 7204に準拠し、東洋精機製テーパー磨耗試験機を用い、以下の試験条件下で実施し、摩耗量を測定した。

摩耗輪 : H-22

円盤の回転速度 : 1rpm荷重 : 1kg (回転数1000回転 : JIS)

試験片 : 200°C、50気圧でプレス成型し得られた2mm、一辺約100mmの正方形試験片。

[0094] <耐熱変形試験>

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

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

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

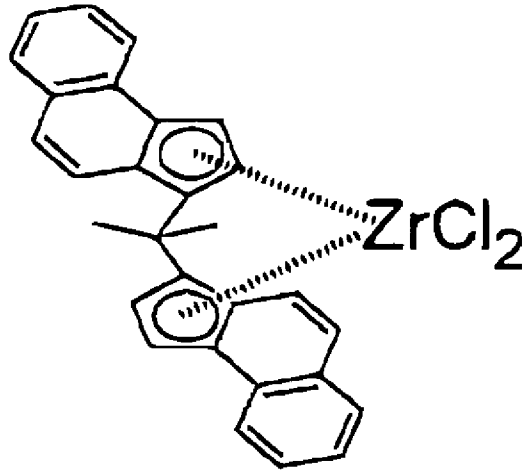
[0095] <ジビニルベンゼン>

ジビニルベンゼンは、新日鐵化学社製810 (ジビニルベンゼンとしての純度81%、メタ体、パラ体混合物、メタ体 : パラ体質量比70 : 30) を用いた。

[0096] <触媒>

以下の実施例 1～11 では、遷移金属化合物として、下記の化学構造を有する *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、助触媒として、メチルアルモキサン(MAO)を用いた。

[0097] [化8]



[0098] (製造例 1)

<クロス共重合体の製造>

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。シクロヘキサン 20.8 kg、スチレン 2.8 kg 及び新日鐵化学社製ジビニルベンゼン(メタ、パラ混合品、純度 81 質量%、ジビニルベンゼン分として 53.3 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 10 L/分の流量で約 30 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(東ソーファインケム社製、MMAO-3A/ヘキサン溶液)を Al 基準で 60 mmol 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 70°C に昇温してエチレンを導入し、圧力 0.42 MPa (3.2 kg/cm<sup>2</sup>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、*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、流量制御弁を介しエチレンを補給し、内温を75°C、圧力を0.42 MPaに維持しながら105分間重合を実施した。エチレンの流速、積算流量から重合進行状況をモニターした。エチレンの供給を停止し、エチレンを放圧すると共に内温を60°Cまで冷却した（以上配位重合工程）。n-ブチルリチウム220 mmol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°Cから一時80°Cまで上昇した。そのまま30分間温度を60~70°Cに維持し攪拌を継続し重合を続けた。約100 mlのメタノールを重合缶に加え、アニオン重合を停止した（以上クロス化工程）。

[0099] 得られたポリマー液を分散剤（プルロニック）とカリミョウバンを含む激しく攪拌した加熱水中にギアポンプにて少しずつ投入し、溶媒を除去し、加熱水中に分散したポリマーケラム（大きさ約1 cm）を得た。このポリマーケラムを、遠心脱水し、室温で1昼夜風乾した後に60°C、真空中、質量変化が認められなくなるまで乾燥した。その結果、約4.5 kgのポリマーを回収した。

[0100] （製造例2~6）

製造例1と同様に、表1に示す仕込み、重合条件で重合を実施した。

表1に重合条件を、表2~3に得られたクロス共重合体の組成分析値を示す。

配位重合工程で得られたポリマーの分析値（配位重合工程でのポリマー収量、組成、分子量等）は、配位重合工程終了時にサンプリングした少量（数十ml）の重合液をメタノールに混合してポリマーを析出させて回収し、分析を行うことで求めた。配位重合工程で得られたポリマーのジビニルベンゼンユニット含量は、ガスクロマトグラフィ分析により求めた重合液中の未反応ジビニルベンゼン量と重合に用いたジビニルベンゼン量の差から求めた。

[0101] また、表中の配位重合工程で得られた共重合体の、クロス共重合体に対す

る割合（質量％）は、配位重合工程で得られたエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の組成（スチレン含量及びエチレン含量）と、アニオン重合工程を経て得られたクロス共重合体の組成（スチレン含量及びエチレン含量）から、各組成の変化分がアニオン重合によるクロス鎖ポリスチレンの質量によるとして求めた。また、別法として配位重合終了時に重合液を一部サンプリングし分析して求めた主鎖ポリマー生成質量とアニオン重合後の重合液を一部サンプリングし分析して求めたクロス共重合体生成質量の比較からも本割合を求めたが、両値は実質的に一致した値であった。

[0102] さらに、表中にUS 6 0 9 6 8 4 9号公報に従って、本実施例配位重合工程で得られた主鎖エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のTUS/DOU値を示した。ここで、TUSは、共重合体に含まれるトータルのビニル基含量で、芳香族ポリエン（ジビニルベンゼン）ユニットに由来するビニル基とポリマー末端のビニル基の含量の総和であり、<sup>1</sup>H-NMR測定により求めた。またDOU値は主鎖エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体に含まれるジビニルベンゼンユニット含量である。

[0103] TUS/DOU値が大きいと芳香族ポリエンユニット含量が少なすぎ、クロス共重合体としての機能が失われてしまう場合があり、一方、TUS/DOU値が小さいと芳香族ポリエンユニット含量が多すぎて主鎖に由来する機能が失われやすくなり、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たりする場合があるため、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（エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体）において、TUS/DOU値は1.1より高い値をとり、概ね1.2以上1.0以下、特に1.2以上5以下の値となるようにした。

[0104]

[表1]

	配位重合工程									アニオン重合工程	
	触媒 $\mu\text{mol}$	MAO mmol	スチレン kg	溶媒 <sup>1)</sup> kg	温度 $^{\circ}\text{C}$	エチレン MPa	DVB <sup>2)</sup> mmol	エチレン 消費量 L	収量 kg	n-BuLi mmol	収量 kg
製造例1	100	60	2.8	20.8	75	0.42	53.3	約1400	3.8	220	4.5
製造例2	80	60	1.7	21.8	95	0.57	64.2	約2200	3.9	170	4.5
製造例3	80	100	2.8	20.8	85	0.33	76	約650	2.2	280	3.6
製造例4	100	100	3.2	20.5	90	0.4	85	約1200	3.5	260	4.7
製造例5	100	100	2.3	21.3	85	0.51	87	約1500	3.3	260	4.2
製造例6	100	100	2.4	21.2	80	0.49	34	約1700	3.7	250	4.5

1) シクロヘキサン

2) DVB (ジビニルベンゼン)

[0105] [表2]

	スチレン含量	DVB含量	Mw	Mw/Mn	Tm	$\Delta H$	Tg	TUS/DOU
	mol%	mol%	$10^4$		$^{\circ}\text{C}$	J/g		
製造例1	23	0.05	23.7	2.7	- <sup>3)</sup>	- <sup>3)</sup>	-24	1.4
製造例2	8	0.04	11.0	3.1	88	41	-17	1.9
製造例3	30	0.10	11.8	2.6	- <sup>3)</sup>	- <sup>3)</sup>	-7	1.3
製造例4	25	0.08	11.8	2.4	- <sup>3)</sup>	- <sup>3)</sup>	-12	1.6
製造例5	15	0.07	8.4	2.1	61	25	-22	1.6
製造例6	16	0.03	12.2	2.7	58	18	-20	2.5

3) 結晶融解熱  $10\text{ J/g}$  以上の融点ピークは観察されなかった。

[0106] [表3]

	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%
	全スチレン含量 mol%	Tm $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H$ J/g	PS鎖重量平均分子量 Mw	PS鎖分子量分布 Mw/Mn	
製造例1	29	- <sup>4)</sup>	- <sup>4)</sup>	19000	1.2	84
製造例2	13	90	34	24000	1.7	89
製造例3	47	- <sup>4)</sup>	- <sup>4)</sup>	31000	1.4	61
製造例4	35	- <sup>4)</sup>	- <sup>4)</sup>	30000	1.4	74
製造例5	23	60	10	30000	1.4	79
製造例6	22	60	18	22000	1.3	83

4) 結晶融解熱  $10\text{ J/g}$  以上の融点ピークは観察されなかった。

[0107] (実施例1~14)



以下のようにして、熱可塑性樹脂組成物を得た。

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、本製造例で得られたクロス共重合体とポリフェニレンエーテル（三菱エンジニアリングプラスチック社製 YPX-100L）を表4に示す配合（質量部）で、合計約45gを250℃、100rpm、10分間混練しサンプルを作製した。用いたポリフェニレンエーテル（三菱エンジニアリングプラスチック社製YPX-100L）は、実質的にポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテルからなり、DSC測定によるガラス転移温度は213℃、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は17000、分子量分布（Mw/Mn）は1.4であった。また、芳香族ビニル化合物系重合体（ポリスチレン等）成分は実質的に含まれていなかった。酸化防止剤としてはイルガノックス1076を用いた。実施例11ではさらに可塑剤としてパラフィン系プロセスオイルPW-90を添加した。

[0108] 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1.0mmのシートを用い、引っ張り試験、耐熱変形試験を行った。さらに上記方法に従い、A硬度、MFR、粘弾性スペクトル測定およびテーパー摩耗試験を実施した。結果を表4に示す。

[0109]

[表4]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
配合 (質量部)	製造例1で得られたポリマー	95	90	80	70	50	30	20
	製造例2で得られたポリマー	0	0	0	0	0	0	0
	製造例3で得られたポリマー	0	0	0	0	0	0	0
	製造例4で得られたポリマー	0	0	0	0	0	0	0
	製造例5で得られたポリマー	0	0	0	0	0	0	0
	製造例6で得られたポリマー	0	0	0	0	0	0	0
	スチレン-エチレン共重合体	0	0	0	0	0	0	0
	ポリフェニレンエーテル YPX-100L	5	10	20	30	50	70	80
	酸化防止剤 Irg1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	可塑剤 パラフィン系プロセスオイルPW-90	0	0	0	0	0	0	0
物性 評価 結果	MFR 260°C 荷重10kg g/10分	46	25	19	14	5.1	1.3	0.9
	A硬度	65	68	76	82	89	91	94
	初期引張弾性率(MPa)	5.2	7.1	11	16	86	443	920
	破断点伸び(%)	840	617	447	310	163	74	60
	破断点強度(MPa)	18.7	19	21	23	29	39	35
	耐熱変形試験 熱変形温度	160	>180	>180	>180	>180	>180	>180
	貯蔵弾性率が10 <sup>6</sup> Paまで低下する温度	107	118	158	175	210	236	247
	貯蔵弾性率が10 <sup>5</sup> Paまで低下する温度	159	178	—	—	—	—	—
	サンプルの残留伸び(δL)が10%に達する温度	115	126	158	165	184	210	230
	テーパー摩耗質量/mg H-22摩耗輪	85	70	59	87	未測定	未測定	未測定

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
配合 (質量部)	製造例1で得られたポリマー	10	0	0	80	0	0	0
	製造例2で得られたポリマー	0	80	0	0	0	0	0
	製造例3で得られたポリマー	0	0	80	0	0	0	0
	製造例4で得られたポリマー	0	0	0	0	80	0	0
	製造例5で得られたポリマー	0	0	0	0	0	80	0
	製造例6で得られたポリマー	0	0	0	0	0	0	50
	スチレン-エチレン共重合体	0	0	0	0	0	0	0
	ポリフェニレンエーテル YPX-100L	90	20	20	20	20	20	50
	酸化防止剤 Irg1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	可塑剤 パラフィン系プロセスオイルPW-90	0	0	0	12.5	0	0	0
物性 評価 結果	MFR 260°C 荷重10kg g/10分	0.5	7.5	31	>50	47	4.8	5.4
	A硬度	98	88	88	65	88	89	91
	初期引張弾性率(MPa)	>1000	67	70	5.5	30	29	61
	破断点伸び(%)	24	780	310	710	360	370	190
	破断点強度(MPa)	41	39	23	14	21	24	31
	耐熱変形試験 熱変形温度	>180	>180	>180	160	>180	>180	>180
	貯蔵弾性率が10 <sup>6</sup> Paまで低下する温度	260	165	168	88	149	153	198
	貯蔵弾性率が10 <sup>5</sup> Paまで低下する温度	—	—	—	159	—	—	—
	サンプルの残留伸び(δL)が10%に達する温度	257	160	140	118	151	202	190
	テーパー摩耗質量/mg H-22摩耗輪	未測定	75	95	63	80	50	未測定

[0110] (比較例1~4)

製造例1~3で得たポリマーに酸化防止剤のみ添加し、実施例と同じ条件で混練したサンプルの評価結果も表5に示す。さらにポリフェニレンエーテ

ルYPX-100Lも同様にして混練し、その評価結果を表5に示す。

[0111] (比較例5)

特開平11-130808号公報記載の製造方法で製造したスチレン-エチレン共重合体(スチレン含量25モル%、重量平均分子量19.7万、分子量分布2.2を用いて、表5の配合でポリフェニレンエーテルYPX-100Lと混練した。

[0112] (比較例)

市販のTPV1(ポリプロピレン-EPDM系、A硬度約70)、TPV2(水添スチレン-イソプレンブロック共重合体コンパウンド、A硬度約80)、TPV3(ポリプロピレン、EPR完全架橋系、A硬度約70)について同様の評価試験を実施し、表5にその結果を示す。

[0113] [表5]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	TPV1	TPV2	TPV3	
配合(質量部)	製造例1で得られたポリマー	100	0	0	0	0			
	製造例2で得られたポリマー	0	100	0	0	0			
	製造例3で得られたポリマー	0	0	100	0	0			
	スチレン-エチレン共重合体	0	0	0	0	80			
	ポリフェニレンエーテル YPX-100L	0	0	0	100	20			
	酸化防止剤 Irg1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0			
	可塑剤 パラフィン系プロセスオイルPW-90	0	0	0	0	0			
物性評価結果	MFR 260°C 荷重10kg g/10分	6.9 <sup>5)</sup>	2.3 <sup>5)</sup>	15 <sup>5)</sup>	流れない	未測定	13.5 <sup>5)</sup>	21.2 <sup>5)</sup>	8.3 <sup>5)</sup>
	A硬度	65	85	85	未測定	84	70	80	72
	初期引張弾性率(MPa)	5	31	37	— <sup>6)</sup>	6.6	10.5	19.2	13.1
	破断点伸び(%)	1020	1260	580	— <sup>6)</sup>	610	450	1264	498
	破断点強度(MPa)	20	42	16	— <sup>6)</sup>	8.8	5.3	11	6.3
	耐熱変形試験 熱変形温度	110	100	105	>180	80	170	>180	>180
	貯蔵弾性率が10 <sup>5</sup> Paまで低下する温度	100	115	110	263	73	155	134	152
	貯蔵弾性率が10 <sup>6</sup> Paまで低下する温度	138	—	—	—	—	—	—	—
	サンプルの残留伸び(δL)が10%に達する温度	107	105	110	未測定	75	159	127	— <sup>7)</sup>
テーパー摩耗質量/mg H-22摩耗輪	100	90	未測定	未測定	未測定	130	70	118	

5) MFR測定条件は200°C 荷重10kg g/10分

6) シートが硬く、測定用ダンベルが打ち抜きできなかつたため測定せず

7) δL値10%未満で破断

[0114] 実施例2、3、5、6および比較例1、4で得られた組成物の粘弾性スペクトルを図1に示す。

[0115] 実施例1~14の結果より、クロス共重合体とポリフェニレンエーテル系

樹脂とを含む組成物は、広い組成範囲で高い耐熱性を示すことがわかる。特にクロス共重合体20～95質量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂が80～5質量%の範囲の実施例組成物は、A硬度60～95の範囲であり、引張試験において、50%以上の破断点伸びと、およそ10MPa以上の破断点強度を示す。また、130°C以上の耐熱変形温度、サンプルの残留伸び(δL)が10%に達する温度が115°C以上を有することができ、軟質性、力学物性、耐熱性に優れた耐熱性熱可塑性エラストマーである。

さらに、組成物のA硬度が70以上95以下の場合、粘弾性スペクトル測定による貯蔵弾性率E'が10<sup>6</sup>Paまで低下する温度が120°C以上であり、A硬度50以上70未満の場合、粘弾性スペクトル測定(測定周波数1Hz)により観察される貯蔵弾性率(E')が10<sup>5</sup>Paまで低下する温度が140°C以上である。

[0116] 実施例11に示されるように、可塑剤の添加により、耐熱性、力学物性を維持しつつ、軟質化や流動性(MFR)の調整が可能である。

さらにテーパー摩耗試験の結果から、実施例組成物は、単独のクロス共重合体と同等かそれ以上の優れた耐摩耗性を示すことができる。

また、実施例8に示されるように、クロス共重合体が5質量%以上20質量%未満、ポリフェニレンエーテル系樹脂が95～80質量%の範囲の組成物は、50%までの破断点伸びを示し、伸び/剛性が向上している。

[0117] (実施例15～19)

以下のようにして、熱可塑性樹脂組成物を得た。

実施例1～14と同様に表6に示す配合(質量部)で、合計約45gを250°C、100rpm、10分間混練しサンプルを作製した。

酸化防止剤としてはチバスペシャリティケミカルズ社製イルガノックス1076を用いた。

可塑剤として株式会社ジェイ・プラス社製D610A アジピン酸ジn-アルキル(C6～C10)を用いた。

滑剤として日本油脂社製エルカ酸アミドを用いた。

耐光剤として、株式会社A D E K A社製LA36（紫外線吸収剤）：LA77Y（ヒンダードアミン系光安定剤）、混合質量比1：1で混合した耐光剤を用いた。

[0118] 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1.0mmのシートを用い、ラビング摩耗試験、針金摩耗試験、CS-10摩耗輪を用いたテーバー摩耗試験、フェードメーターを用いた耐光性試験、及び耐油試験を実施した。

[0119] <ラビング摩耗試験>

厚さ1mmのシートを用い、学振型摩擦堅牢度試験機（テスター産業株式会社製）により6号帆布、加重0.5kgの条件で1万回往復摩耗を行った後の摩耗質量変化と表面の目視、感触による評価を行った。途中、摩耗によりシートを貫通した場合は、そこまでの往復摩耗回数を記録した。

摩耗質量（mg）＝摩耗試験前の質量（mg）－摩耗試験後の質量（mg）

目視／触感評価

- ◎ 触感が平滑で表面の傷が目立たない
- 触感で多少凸凹が感じられ表面の傷が見える
- × 表面の削れまたは摩耗面の凹みが明らかで、表面が荒れている。または、1万回未満でシートが貫通した場合。

[0120] <針金摩耗試験>

上記ラビング摩耗試験において、シートの下に5mmφの銅ワイヤーを敷き、ワイヤーによるシートの凸部を6号帆布、荷重0.5kgの条件で往復摩耗し、シートが摩耗により貫通するまでの往復摩耗回数を記録した。

往復摩耗回数30000回実施して貫通しなかったサンプルは、30000回以上（>30000）とした。

[0121] <CS-10テーバー摩耗試験>

上記H-22摩耗輪を用いた試験と同様に、ただし摩耗輪はCS-10に変更し、試験片は1mm、一辺約100mmの正方形試験片を用いた。

摩耗試験終了後、摩耗表面を表面荒さ計（Mitutoyo社製SJ-4

00) を用いて測定し、平均粗さ  $R_a$  値 (J I S B 0 6 0 1) を測定した。  
また、触感による評価を行った。

#### 触感評価

- ◎ 触感が平滑である。
- 触感で多少凸凹が感じられる。
- × 表面の削れが触感／目視でわかる。

#### [0122] <耐光性試験>

プレス成形による 0.5 mm 厚さフィルムを用い、フェードメーター (光源カーボンアークランプ J I S D 0 2 0 5)、シャワー無し、ブラックパネル温度 83°C、500 時間の条件で実施した。試験後のサンプルを短冊状に切断し、J I S K - 6 2 5 1 に準拠しオリエンテック社製テンシロン U C T - 1 T 型引張試験機を用いて、引張速度 500 mm/min にて引っ張り試験を行った。

得られた破断点強度、破断点伸びを、耐光性試験前の値と比較し、その残率を求めた。残率 100% は、全く変化しないことを示す。

破断点強度残率が 50% 未満である場合は × とした。

#### [0123] <耐油性試験>

厚さ 1 mm シートをパラフィンオイル (ハイコール K - 3 5 0 カネダ株式会社) 中に 80°C、24 時間浸漬し、膨潤による質量増加を測定した。

質量増加率 (%) =  $100 \times (\text{浸漬後の質量} - \text{浸漬前の質量}) / \text{浸漬前の質量}$

#### [0124] 以上の結果を表 6 に示す。

比較例 6 として、市販の SEBS (水素化スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体) を用い、PPE と表 6 の配合で同様に熱可塑性樹脂組成物を得た。物性評価結果を併せて表 6 に示す。

#### [0125] また、市販の上記 TPV 1、TPV 2、市販の熱可塑性ポリウレタン (TPU: A 硬度 80)、市販の水素化スチレン系ブロック共重合体 / PPE コンパウンド (A 硬度 76) を用いた物性評価結果を表 7 に示す。

[0126] [表6]

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例6	
配合 (質量部)	製造例1で得られたポリマー	90	80	0	0	0	0	
	製造例3で得られたポリマー	0	0	90	0	0	0	
	製造例4で得られたポリマー	0	0	0	90	85	0	
	ポリフェニレンエーテル YPX-100L	10	20	10	10	15	20	
	酸化防止剤 Irq1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	可塑剤	0	0	10	0	0	0	
	水添石油樹脂 P-115	0	0	0	0	10	0	
	滑剤	0.2	0	0.2	0	0.2	0	
	耐光剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	SEBS	0	0	0	0	0	80	
物性 評価 結果	A硬度	70	79	82	72	77	91	
	ラビング摩耗	摩耗質量 mg	12	3	1	6	6	122
	帆布 荷重0.5kg 1万回	外観	○(凹凸有り)	◎(平滑)	◎(平滑)	○(凹凸有り)	◎(平滑)	×(削れ大)
	針金摩耗	回数	30000以上	30000以上	30000以上	30000以上	30000以上	2800
	帆布 荷重500g 貫通までの往復回数							
	テーパ-摩耗 CS-10 表面平均荒さ	ミクロン	0.62	0.61	0.43	0.54	0.6	0.54
		感触	○	○	◎	○	○	○
	耐光性試験 フェードメーター 500h	破断強度残率%	100	100	100	90	90	未測定
		破断伸び残率%	90	95	90	95	90	未測定
	耐油性 パラフィンオイル 80°C 24h	質量増加率%	42	31	18	43	35	119(表面溶解)

[0127] [表7]

		TPV1	TPV2	TPU	水素化スチレン系ブロック共重合体/PPEコンパウンド	
物性 評価 結果	A硬度	70	80	80	76	
	ラビング摩耗	摩耗質量 mg	290	57	205回で貫通	264
	帆布 荷重0.5kg 1万回	外観	×(削れ大)	×(表面荒れ)	×貫通	×(削れ大)
	針金摩耗	回数	4500	10760	2020	2300
	帆布 荷重0.5kg 貫通までの往復回数					
	テーパ-摩耗 CS-10 表面平均荒さ	ミクロン	0.80	0.30	0.21	0.65
		感触	×	◎	◎	○
	耐光性試験 フェードメーター 500h	破断強度残率%	未測定	×<10、光劣化大 <sup>8)</sup>	未測定	未測定
		破断伸び残率%	未測定	×<10、光劣化大 <sup>8)</sup>	未測定	未測定
	耐油性 パラフィンオイル 80°C 24h	質量増加率%	82(膨潤)	51(膨潤)	3	×(表面溶解)

8) 表面にべたつきが発生

[0128] 本実施例12で得られた樹脂組成物を加熱プレス法(温度250°C、時間5分間、圧力50kg/cm<sup>2</sup>)により厚さ0.5mmのシートに成型し、以下の方法で誘電率及び誘電損失を測定した。RF-IV法に準拠し、測定装置: アジレントテクノロジー株式会社製RFインピーダンス/マテリアルアナライザ HP4291Aにより、測定周波数1MHz~1GHzの範囲で測定を実施した。その結果、25°C、1GHzにおいて、誘電率は2.56

、誘電損失 ( $\tan \delta$ ) は 0.003 であった。

[0129] 実施例 15 ~ 19 の樹脂組成物 (耐光剤添加) はいずれも良好な耐光性を示し、さらに比較例の TPV、TPU と比べ、良好な耐ラビング摩耗性、耐針金摩耗性を示すことが確認された。

CS-10 摩耗輪を用いたテーパー摩耗試験、パラフィンオイルに対する耐油性試験においては TPV と比較して良好な結果を与えることが示された。

。

また、SEBS/PPE 組成物は、A 硬度値が比較的高く、耐油性、耐傷つき摩耗性の点で劣っていた。



## 請求の範囲

[請求項1]

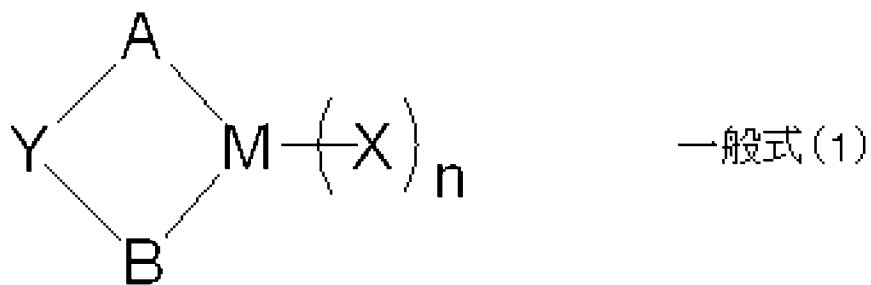
以下の（１）～（４）の条件：

（１）シングルサイト配位重合触媒を用いてオレフィンモノマー、芳香族ビニル化合物モノマーおよび芳香族ポリエンの共重合を行ってオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を合成する配位重合工程と、合成されたオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物モノマーとをアニオン重合開始剤またはラジカル重合開始剤を用いて重合させるクロス化工程とを含む製造方法により製造され；

（２）配位重合工程で得られるオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の組成が、芳香族ビニル化合物含量５モル％以上４０モル％以下、芳香族ポリエン含量０．０１モル％以上０．３モル％以下、残部がオレフィン含量であり；

（３）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が下記の一般式（１）：

[化9]



[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、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。

YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素

数 1～15 の炭化水素基（1～3 個の窒素、酸素、硫黄、磷、珪素原子を含んでもよい）を有するメチレン基である。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。

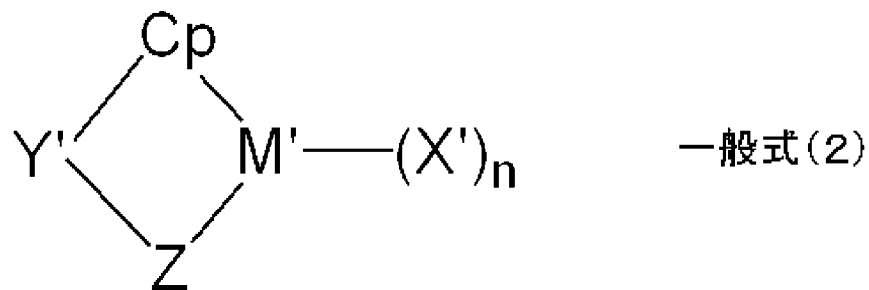
X は、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～4 の炭化水素置換基を有するシリル基、または炭素数 1～20 の炭化水素置換基を有するアミド基である。X が複数の場合、X 同士は結合を有しても良い。

n は、1 または 2 の整数である。

M はジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。]

または一般式（2）：

[化10]



[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。

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、硼素残基である。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、酸素またはイオウを含み、窒素、酸素またはイオウで M' に配位する配位子で Y' と結合を有し、他に水素、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。]

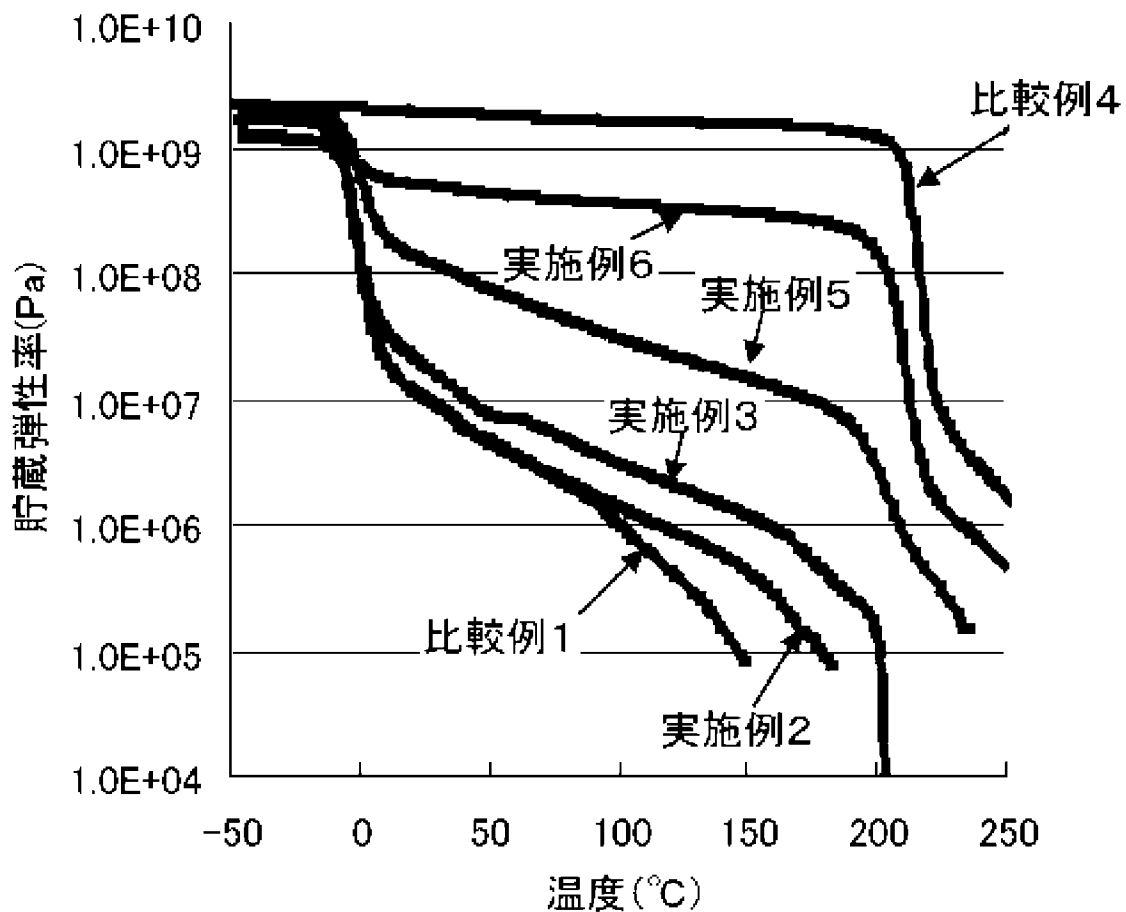
で表される遷移金属化合物と、助触媒とから構成され；および

(4) クロス化工程で得られるクロス共重合体に対す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が50~95質量%である；

を満たすクロス共重合体5~99質量%、並びに、ポリフェニレンエーテル系樹脂95~1質量%、を含む熱可塑性樹脂組成物。

- [請求項2] 請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。
- [請求項3] 請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム。
- [請求項4] 請求項3記載のフィルムからなる表皮材。
- [請求項5] 請求項3記載のフィルムからなる合成皮革。
- [請求項6] 請求項3記載のフィルムからなるテープ基材。
- [請求項7] 請求項3記載のフィルムからなる電線被覆材。
- [請求項8] 請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物からなるガスケット。

[图1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/057497

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L53/00(2006.01) i, C08F4/6592(2006.01) i, C08F297/02(2006.01) i,  
C08L71/12(2006.01) i, H01B7/02(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)  
C08L53/00, C08F4/6592, C08F297/02, C08L71/12, H01B7/02

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y A	JP 11-199716 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0033]; examples 1 to 4 (Family: none)	1, 2, 7, 8 3, 4, 5, 6
Y A	JP 11-189690 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims; Par. No. [0001]; examples 1 to 6 (Family: none)	1, 2, 7 3, 4, 5, 6

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 09 June, 2009 (09.06.09)	Date of mailing of the international search report 21 July, 2009 (21.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/057497

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-3001 B2 (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 January, 1996 (17.01.96), Claims; page 2, left column, line 14 to right column, line 42; examples 5 to 8 (Family: none)	1, 2
Y A	JP 2000-198918 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0084]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-4 5, 6, 7, 8
Y A	JP 2002-533478 A (The Dow Chemical Co.), 08 October, 2002 (08.10.02), Full text & US 6201067 B1                      & EP 1047727 A & WO 1999/036472 A1                & AU 2115999 A & NO 20003594 A                    & BR 9908363 A & ZA 9900248 A                    & CA 2318151 A & CN 1288479 A	1-4 5, 6, 7, 8
Y	JP 11-181272 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. No. [0001]; example 1 (Family: none)	1, 2
Y A	WO 00/37517 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 June, 2000 (29.06.00), Full text & JP 2007-217706 A                & US 6559234 B1 & US 6803422 B2                    & US 6566453 B1 & US 2004/0147681 A1            & EP 1170313 A1 & EP 1188776 A1                    & WO 2001/019881 A1 & CN 1331706 A                    & AU 7312500 A	1-4, 7, 8 5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L53/00(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08L71/12(2006.01)i, H01B7/02(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. C08L53/00, C08F4/6592, C08F297/02, C08L71/12, H01B7/02

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
Y A	JP 11-199716 A (旭化成工業株式会社) 1999.07.27, 特許請求の範囲、段落[0001][0033]、実施例1-4 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8 3, 4, 5, 6
Y A	JP 11-189690 A (旭化成工業株式会社) 1999.07.13, 特許請求の範囲、[0001]、実施例1-6 (ファミリーなし)	1, 2, 7 3, 4, 5, 6
Y	JP 8-3001 B2 (三菱化学株式会社) 1996.01.17, 特許請求の範囲、2頁左欄14行-右欄42行、実施例5-8 (ファミリーなし)	1, 2

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、一般的な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

09.06.2009

国際調査報告の発送日

21.07.2009

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)

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

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
Y A	JP 2000-198918 A (電気化学工業株式会社) 2000.07.18, 特許請求の範囲、段落[0001][0084]実施例1～3 (ファミリーなし)	1-4 5, 6, 7, 8
Y A	JP 2002-533478 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2002.10.08, 全文 & US 6201067 B1 & EP 1047727 A & WO 1999/036472 A1 & AU 2115999 A & NO 20003594 A & BR 9908363 A & ZA 9900248 A & CA 2318151 A & CN 1288479 A	1-4 5, 6, 7, 8
Y	JP 11-181272 A (旭化成工業株式会社) 1999.07.06, 特許請求の範囲、[0001]、実施例1 (ファミリーなし)	1, 2
Y A	WO 00/37517 A1 (電気化学工業株式会社) 2000.06.29, 全文 & JP 2007-217706 A & US 6559234 B1 & US 6803422 B2 & US 6566453 B1 & US 2004/0147681 A1 & EP 1170313 A1 & EP 1188776 A1 & WO 2001/019881 A1 & CN 1331706 A & AU 7312500 A	1-4, 7, 8 5, 6