

(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2015-166471

(P2015-166471A)

(43) 公開日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 297/00 (2006.01)	CO8F 297/00	4 J 0 2 6
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 2 8

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2015-104630 (P2015-104630)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(22) 出願日	平成27年5月22日 (2015. 5. 22)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128
(62) 分割の表示	特願2013-534837 (P2013-534837) の分割	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
原出願日	平成24年1月27日 (2012. 1. 27)	(72) 発明者	リー、ヨン-ホ 大韓民国インチョン、ジュン-グ、1-ガ 、シンファン-ドン、プンリム、アパート、 101-603
(31) 優先権主張番号	10-2011-0008446	(72) 発明者	ジョン、マン-ソン 大韓民国テジョン、ユソン-グ、ジジョク -ドン、バンソクメウル、アパート、10 5-1202
(32) 優先日	平成23年1月27日 (2011. 1. 27)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2011-0009065		
(32) 優先日	平成23年1月28日 (2011. 1. 28)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

(54) 【発明の名称】 オレフィンブロック共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた弾性および加工性と共、より向上した耐熱性を有するオレフィンブロック共重合体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、 - オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含み、WAXDパターンにおいて、 $21.5 \pm 0.5^\circ$ 及び $23.7 \pm 0.5^\circ$ の2 でピークを示し、前記 ($21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) / ($23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) で定義されるピーク面積比が3.0以下であるオレフィンブロック共重合体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィンブロック共重合体であって、
エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、
- オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含んでなり、

WAXD (Wide-angle X-ray diffraction) パターンにおいて、 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および $23.7 \pm 0.5^\circ$ の 2 でピークを示し、

前記 ($21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) / ($23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) で定義されるピーク面積比が 3.0 以下であることを特徴とする、オレフィンブロック共重合体。

10

【請求項 2】

前記 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークの FWHM (full width at half maximum) 値が 0.45° 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 3】

WAXD パターンにおいて、パターン面積に対する結晶性ピークの面積比から算出される結晶化度が 10 ~ 30 % であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 4】

95 ~ 120 の結晶化温度 (T_c) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

20

【請求項 5】

110 ~ 135 の融点 (T_m) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 6】

DSC パターンにおいて、110 ~ 135 の融点 (T_m) での第 1 ピークと、選択的に第 1 ピークとは異なる温度での第 2 ピークとを示し、
前記第 1 ピークおよび前記第 2 ピークが、下記式 1 を満たすことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

30

$$0 < A_2 / (A_1 + A_2) < 1 \quad \text{[式 1]}$$

〔上記式中、 A_1 および A_2 は、それぞれ第 1 および第 2 ピークの面積を示す。〕

【請求項 7】

前記第 2 ピークが、40 ~ 105 で示されることを特徴とする、請求項 6 に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 8】

第 1 モル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むハードセグメントと、
第 1 モル分率より高い第 2 モル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むソフトセグメントとを含んでなることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

40

【請求項 9】

全体のブロック共重合体に含まれている - オレフィン系繰り返し単位のモル分率が、第 1 モル分率と、第 2 モル分率との間の値を有することを特徴とする、請求項 8 に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 10】

ハードセグメントの 20 ~ 95 モル% と、
ソフトセグメントの 5 ~ 80 モル% とを含んでなることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 11】

前記ハードセグメントが、結晶化度、密度および融点の特性値のうちの 1 つ以上が前記

50

ソフトセグメントより高いことを特徴とする、請求項 8 ~ 10 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 12】

80 ~ 98 モル%のエチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、
残量の - オレフィン系繰り返し単位とを含んでなることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 13】

密度が $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 14】

重量平均分子量が $5,000 \sim 3,000,000$ であり、
分子量分布が 2.5 以上 6 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 15】

エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、
- オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含んでなり、

DSC パターンにおいて、 $110 \sim 135$ の融点 (T_m) での第 1 ピークと、選択的に第 1 ピークとは異なる温度での第 2 ピークとを示し、

前記第 1 ピークおよび前記第 2 ピークが、下記式 1 を満たすことを特徴とする、オレフィンブロック共重合体。

$$0 < A_2 / (A_1 + A_2) < 1 \quad [\text{式 1}]$$

〔上記式中、 A_1 および A_2 は、それぞれ第 1 および第 2 ピークの面積を示す。〕

【請求項 16】

前記第 2 ピークが、 $40 \sim 105$ で示されることを特徴とする、請求項 15 に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項 17】

エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、
- オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含んでなり、

WAXD (Wide-angle X-ray diffraction) パターンにおいて、 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および $23.7 \pm 0.5^\circ$ の 2θ でピークを示し、

前記 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークの FWHM (full width at half maximum) 値が 0.45° 以上であることを特徴とする、オレフィンブロック共重合体。

【請求項 18】

第 4 族遷移金属およびルイス塩基性官能基を有するメタロセン触媒と、及び
ルイス酸性元素および有機官能基を有する助触媒とを含む触媒組成物の存在下に、
エチレンまたはプロピレンと、- オレフィンとを $70 \sim 150$ で共重合することを
含んでなり、

前記共重合温度下で、メタロセン触媒と助触媒との間に、ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素が酸-塩基結合をしている第 1 状態と、前記メタロセン触媒と助触媒との間に相互作用が生じない第 2 状態とが交替的に起こり、

前記第 1 状態では、メタロセン触媒の第 4 族遷移金属と助触媒の有機官能基とが相互作用していることを特徴とする、オレフィンブロック共重合体の製造方法。

【請求項 19】

- オレフィンが、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンおよび 1-アイトセンからなる群より選択された 1 種以上であることを特徴とする、請求項 18 に記載のオレフィンブロック共重合体の製造方法

10

20

30

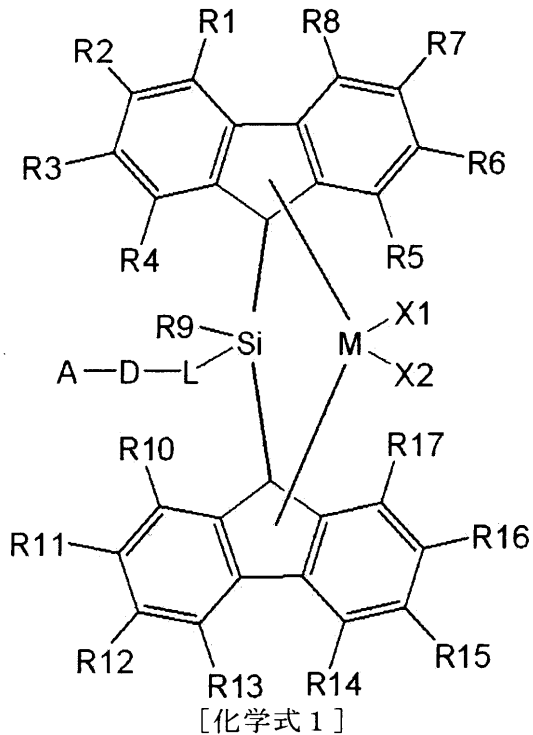
40

50

【請求項 20】

メタロセン触媒が、下記化学式 1 のメタロセン化合物を含むことを特徴とする、請求項 18 又は 19 に記載のオレフィンブロック共重合体の製造方法。

【化 1】



10

20

〔上記式中、

R1 ~ R17 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、C₁ - C₂₀ のアルキル基、C₂ - C₂₀ のアルケニル基、C₆ - C₂₀ のアリール基、C₇ - C₂₀ のアルキルアリール基、または C₇ - C₂₀ のアリールアルキル基であり、L は、C₁ - C₁₀ の直鎖または分枝鎖アルキレン基であり、D は、-O-、-S- または -N(R)- であり、ここで、R は、水素、ハロゲン、C₁ - C₂₀ のアルキル基、C₂ - C₂₀ のアルケニル基、または C₆ - C₂₀ のアリール基であり、

30

A は、水素、ハロゲン、C₁ - C₂₀ のアルキル基、C₂ - C₂₀ のアルケニル基、C₆ - C₂₀ のアリール基、C₇ - C₂₀ のアルキルアリール基、C₇ - C₂₀ のアリールアルキル基、C₂ - C₂₀ のアルコシアルキル基、C₂ - C₂₀ のヘテロシクロアルキル基、または C₅ - C₂₀ のヘテロアリール基であり、

前記 D が -N(R)- の時、R は、A と結合して窒素を含むヘテロ環、例えば、ピペリジニルまたはピロリジニルのような 5 ~ 8 各環のヘテロ環をなすことができ、

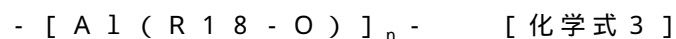
M は、第 4 族遷移金属であり、

X1 および X2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲン、C₁ - C₂₀ のアルキル基、C₂ - C₂₀ のアルケニル基、C₆ - C₂₀ のアリール基、ニトロ基、アミド基、C₁ - C₂₀ のアルキルシリル基、C₁ - C₂₀ のアルコキシ基、または C₀ - C₂₀ のスルホネート基である。]

40

【請求項 21】

前記助触媒が、下記化学式 3 の化合物を含むことを特徴とする請求項 18 ~ 20 の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体の製造方法。



〔上記式中、

R18 は、互いに同一または異なっていてよく、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、

50

n は、2 以上の整数である。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本記載は、オレフィンブロック共重合体およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ブロック共重合体は、互いに異なる特性を有する複数の繰り返し単位ブロックまたはセグメントを有する共重合体を指すものであって、通常のランダム共重合体やブレンドに比べて優れた特性を有する場合が多い。例えば、ブロック共重合体は、ソフトセグメントと称される軟質の弾性ブロックと、ハードセグメントと称される硬質の結晶性ブロックを共に含むことができ、これにより、優れた弾性と耐熱性などの物性を共に示すことができる。より具体的には、このようなブロック共重合体は、ソフトセグメントのガラス転移温度以上では前記ブロック共重合体が弾性を示すことができ、熔融温度より高い温度に達して熱可塑性挙動を示すため、比較的優れた耐熱性を示すことができる。

10

【0003】

上述したブロック共重合体の具体的な一例として、スチレンとブタジエンの3ブロック共重合体(SBS)やその水素化された形態(SEBS)などは、耐熱性や弾性などに優れ、多様な分野に有用性を有することが知られている。

【0004】

20

一方、最近、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンとの共重合体の一種であるオレフィン系エラストマーの使用が検討されている。より具体的には、このようなオレフィン系エラストマーを多様な分野、例えば、ゴム系材料を代替するための多様な用途に適用しようとする試みが検討されている。また、オレフィン系エラストマーの耐熱性などをより向上させるために、以前に使用されていたランダム共重合体、例えば、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体形態のオレフィン系エラストマーでない、ブロック共重合体形態のエラストマーを適用しようとする試みがなされている。さらに、加工性に優れたブロック共重合体形態のオレフィン系エラストマーを単純な工程で製造するための多様な試みが検討されている。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本記載は、優れた弾性および加工性と共に、より向上した耐熱性を有するオレフィンブロック共重合体およびその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本記載の一実施形態によれば、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、 α -オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含み、WAXD(Wide-angle X-ray diffraction)パターンにおいて、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ の2^θでピークを示し、前記(約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積)/(約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積)で定義されるピーク面積比が約3.0以下、例えば、約1.2~3.0あるいは約1.5~2.7であるオレフィンブロック共重合体が提供される。

40

【0007】

このようなオレフィンブロック共重合体のWAXDパターンにおいて、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークのFWHM(full width at half maximum)値は約 0.45° 以上、例えば、約 $0.45^\circ \sim 0.60^\circ$ あるいは約 $0.49^\circ \sim 0.55^\circ$ であり得る。

【0008】

また、オレフィンブロック共重合体は、WAXDパターンにおいて、パターン面積に対

50

する結晶性ピークの面積比から算出される結晶化度が約10～30%であり得、約95～120の結晶化温度(Tc)を有することができる。そして、前記オレフィンブロック共重合体は、約110～135の融点(Tm)を有することができる。

【0009】

さらに、オレフィンブロック共重合体は、DSCパターンにおいて、110～135の融点(Tm)での第1ピークと、選択的に第1ピークとは異なる温度、例えば、40～105での第2ピークとを示すことができ、前記第1および第2ピークは、下記式1を満たすことができる：

$$0 < A_2 / (A_1 + A_2) < 1 \quad [式1]$$

式中、A1およびA2は、それぞれ第1および第2ピーク的面積を示す。

10

【0010】

そして、オレフィンブロック共重合体は、複数のブロックまたはセグメントであって、第1モル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むハードセグメントと、第1モル分率より高い第2モル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むソフトセグメントとを含むことができる。この時、全体のブロック共重合体に含まれている - オレフィン系繰り返し単位のモル分率は、第1モル分率と、第2モル分率との間の値を有することができる。

【0011】

また、前記オレフィンブロック共重合体は、ハードセグメントの20～95モル%と、ソフトセグメントの5～80モル%とを含むことができ、ハードセグメントは、結晶化度、密度および融点の特性値のうちの一つ以上がソフトセグメントより高くなり得る。

20

【0012】

上述したオレフィンブロック共重合体は全体的に、約80～98モル%のエチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、残量の - オレフィン系繰り返し単位とを含むことができ、密度が約0.85 g/cm³～0.92 g/cm³となり得る。また、このようなオレフィンブロック共重合体は、重量平均分子量が約5,000～3,000,000であり、分子量分布が約2.5以上6以下となり得る。

【0013】

一方、本記載の他の実施形態によれば、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、 - オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含み、DSCパターンにおいて、110～135の融点(Tm)での第1ピークと、選択的に第1ピークとは異なる温度、例えば、40～105での第2ピークとを示し、前記第1および第2ピークは、下記式1を満たすオレフィンブロック共重合体が提供される：

30

$$0 < A_2 / (A_1 + A_2) < 1 \quad [式1]$$

式中、A1およびA2は、それぞれ第1および第2ピーク的面積を示す。

【0014】

また、本記載のさらに他の実施形態によれば、オレフィンブロック共重合体の製造方法が提供される。このような製造方法は、第4族遷移金属およびルイス塩基性官能基を有するメタロセン触媒と、ルイス酸性元素および有機官能基を有する助触媒とを含む触媒組成物の存在下に、エチレンまたはプロピレンと、 - オレフィンとを70～150で共重合することを含み、前記共重合温度下で、メタロセン触媒と助触媒との間に、ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素が酸-塩基結合をしている第1状態と、前記メタロセン触媒と助触媒との間に相互作用が生じない第2状態とが交番(交互)的に起こり、前記第1状態では、メタロセン触媒の第4族遷移金属と助触媒の有機官能基とが相互作用しているものである。

40

【0015】

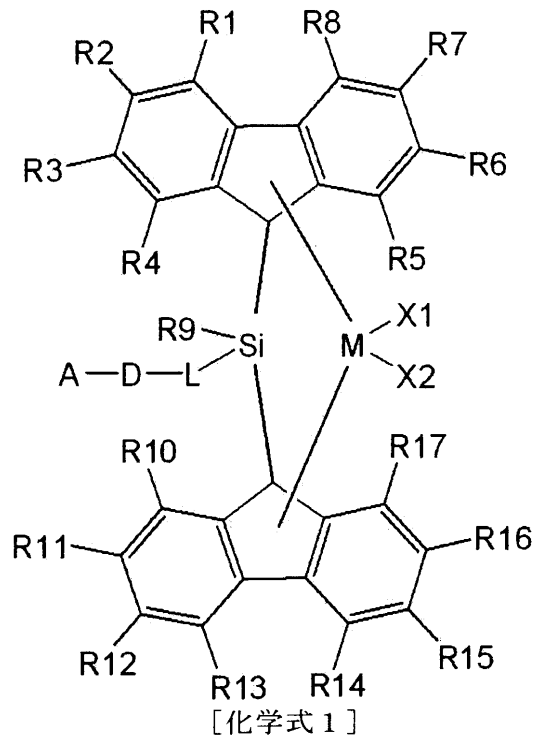
このような製造方法において、単量体として使用される - オレフィンは、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンおよび1-アイトセンからなる群より選択された1種以上となり得る。

50

【0016】

また、前記オレフィンブロック共重合体の製造方法において、メタロセン触媒は、下記化学式1のメタロセン化合物を含むことができ、助触媒は、下記化学式3の化合物を含むことができる：

【化1】



10

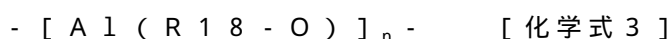
20

式中、R1～R17は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、C₁-C₂₀のアルキル基、C₂-C₂₀のアルケニル基、C₆-C₂₀のアリール基、C₇-C₂₀のアルキルアリール基、またはC₇-C₂₀のアリールアルキル基であり、Lは、C₁-C₁₀の直鎖または分枝鎖アルキレン基であり、Dは、-O-、-S-または-N(R)-であり、ここで、Rは、水素、ハロゲン、C₁-C₂₀のアルキル基、C₂-C₂₀のアルケニル基、またはC₆-C₂₀のアリール基であり、Aは、水素、ハロゲン、C₁-C₂₀のアルキル基、C₂-C₂₀のアルケニル基、C₆-C₂₀のアリール基、C₇-C₂₀のアルキルアリール基、C₇-C₂₀のアリールアルキル基、C₂-C₂₀のアルコシアルキル基、C₂-C₂₀のヘテロシクロアルキル基、またはC₅-C₂₀のヘテロアリール基であり、前記Dが-N(R)-の時、Rは、Aと結合して窒素を含むヘテロ環、例えば、ピペリジニルまたはピロリジニルのような5～8各環のヘテロ環をなすことができ、Mは、第4族遷移金属であり、X1およびX2は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲン、C₁-C₂₀のアルキル基、C₂-C₂₀のアルケニル基、C₆-C₂₀のアリール基、ニトロ基、アミド基、C₁-C₂₀のアルキルシリル基、C₁-C₂₀のアルコキシ基、またはC₀-C₂₀のスルホネート基である。

30

40

【0017】



式中、R18は、互いに同一または異なっていてよく、それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数1～20の炭化水素であり；nは、2以上の整数である。

【発明の効果】

【0018】

本記載によれば、より向上した耐熱性および加工性と共に、優れた弾性を示すオレフィンブロック共重合体およびその製造方法が提供できる。特に、このようなオレフィンブロック共重合体は、単純化された触媒系を使用する簡単な工程段階を通じて製造できる。

50

【0019】

したがって、このようなオレフィンブロック共重合体は、耐熱性および諸物性に優れたオレフィン系エラストマーの商品化に大きく寄与することができ、このようなオレフィン系エラストマーを、ゴム系材料を代替する多様な分野に適切に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】試験例において、実施例のオレフィンブロック共重合体のWAXDパターンを、比較例の耐熱性オレフィン系エラストマー（エチレン- -オレフィンブロック共重合体）およびエチレン- -オレフィンランダム共重合体と比較して示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本記載の実施形態にかかるオレフィンブロック共重合体およびその製造方法についてより詳細に説明する。ただし、これは一例として提示されるものであって、これによって権利範囲が限定されるものではなく、上記の実施形態に対する多様な変形が可能であることは当業者にとって自明である。

【0022】

本明細書全体において、特別な言及がない限り、いくつかの用語は次のように定義できる。

【0023】

本明細書全体において、「（オレフィン）ブロック共重合体」は、エチレンまたはプロピレンと、 -オレフィンとが共重合された高分子であって、物理的または化学的特性、例えば、エチレンまたはプロピレンと、 -オレフィンにそれぞれ由来の繰り返し単位の含有量（モル分率）、結晶化度、密度、または融点などの特性のうちの一つ以上の特性値が互いに異なり、高分子内で互いに区分可能な複数の繰り返し単位ブロックまたはセグメントを含む共重合体を指すことができる。

【0024】

このような複数のブロックまたはセグメントは、例えば、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、 -オレフィン系繰り返し単位とを含むものの、これら各繰り返し単位を互いに異なる含有量（モル分率）で含むことができる。一例として、前記複数のブロックまたはセグメントは、第1モル分率の -オレフィン系繰り返し単位を含む硬質結晶性ブロックのハードセグメントと、前記第1モル分率より高い第2モル分率の -オレフィン系繰り返し単位を含む軟質弾性ブロックのソフトセグメントとを含むことができる。この時、第1モル分率は、ブロック共重合体全体に対して算出された -オレフィン系繰り返し単位のモル分率に比べて低いモル分率となり得、第2モル分率は、ブロック共重合体全体に対して算出された -オレフィン系繰り返し単位のモル分率に比べて高いモル分率となり得る。

【0025】

また、前記複数のブロックまたはセグメントは、結晶化度、密度または融点などの他の特性のうちの一つ以上によっても互いに区分可能である。例えば、上述した硬質結晶性ブロックのハードセグメントは、軟質弾性ブロックのソフトセグメントと比較して、結晶化度、密度および融点の特性のうちの一つまたは二つ以上の特性値がより高い値を示すことができる。

【0026】

さらに、本記載に開示された一実施形態のオレフィンブロック共重合体は、これをなすエチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、 -オレフィン系繰り返し単位とのモル分率、結晶化度、密度または融点などの特性に加えて、以下に詳細に説明する、一定のWAXDパターンなどによって定義される結晶特性によっても定義できる。

【0027】

このような一実施形態のオレフィンブロック共重合体は、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、 -オレフィン系繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数

10

20

30

40

50

のブロックまたはセグメントを含むことができる。また、このようなオレフィンブロック共重合体は、WAXD (Wide-angle X-ray diffraction) パターンにおいて、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ の 2 でピークを示し、前記 (約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) / (約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) で定義されるピーク面積比が約 3.0 以下の特性を満たすことができる。

【0028】

このような一実施形態のオレフィンブロック共重合体は、エチレンまたはプロピレンと、
- オレフィンとが共重合され、これらに由来の繰り返し単位を含むものであって、
- オレフィンに由来の - オレフィン系繰り返し単位によって優れた弾性を示すことができる。

10

【0029】

また、このようなオレフィンブロック共重合体は、後述する触媒システムを用いて製造されることにより、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と、
- オレフィン系繰り返し単位とのモル分率が互いに異なる複数のブロックまたはセグメントを含むブロック共重合体の形態を有することができる。例えば、このようなブロック共重合体は、第1モル分率の
- オレフィン系繰り返し単位を含む硬質結晶性ブロックのハードセグメントと、
前記第1モル分率より高い第2モル分率の
- オレフィン系繰り返し単位を含む軟質弾性ブロックのソフトセグメントとを含むブロック共重合体の形態を有することができる。この時、全体のブロック共重合体に含まれている
- オレフィン系繰り返し単位のモル分率が、第1モル分率と、第2モル分率との間の値を有することができる。言い換えれば、第1モル分率は、ブロック共重合体全体に対して算出された
- オレフィン系繰り返し単位のモル分率に比べて低いモル分率となり得、第2モル分率は、ブロック共重合体全体に対して算出された
- オレフィン系繰り返し単位のモル分率に比べて高いモル分率となり得る。

20

【0030】

このように、一実施形態のオレフィンブロック共重合体が複数のブロックまたはセグメントが含まれているブロック化された形態を有し、例えば、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位のモル分率がより高い硬質結晶性ブロックのハードセグメントを含むことにより、一実施形態のブロック共重合体は、約 $110 \sim 135$ 、約 $115 \sim 130$ 、あるいは約 $115 \sim 125$ に達する高い融点を示すことができる。これは、以前に知られたエチレン -
- オレフィンランダム共重合体に比べて、高い融点に相当するものである。したがって、一実施形態のブロック共重合体は、以前に知られたエチレン -
- オレフィンランダム共重合体などのオレフィン系エラストマーに比べて向上した耐熱性を示すことができ、より高い温度でもエラストマーとしての優れた弾性を示すことができる。

30

【0031】

一実施形態のブロック共重合体に含まれている複数のブロックまたはセグメント、例えば、ハードセグメントおよびソフトセグメントは、結晶化度、密度または融点などの他の特性のうちの一つ以上の特性値によっても互いに区分可能である。例えば、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位をより高いモル分率で含む硬質結晶性ブロックのハードセグメントは、相対的に
- オレフィン系繰り返し単位を高いモル分率で含む軟質弾性ブロックのソフトセグメントと比較して、結晶化度、密度および融点の特性のうちの一つ以上の特性値がより高い値を示すことができる。これは、前記ハードセグメントのより高い結晶性などに起因することができる。このような各ブロックまたはセグメントの特性値は、それぞれのブロックまたはセグメントに対応する (共) 重合体を得て、これに対する特性値を測定するなどの方法で決定および / または区分可能である。

40

【0032】

このように、一実施形態のブロック共重合体が互いに異なる特性を有する複数のブロックまたはセグメントを含むことにより、このようなブロック共重合体は、優れた弾性と共に、優れた耐熱性を示すことができる。例えば、ブロック共重合体は、軟質弾性ブロック

50

のソフトセグメントを含み、優れた弾性を示すと同時に、より高い融点などを有する結晶性ブロックのハードセグメントを含むため、このような高い融点に達するまで優れた弾性などの物性を維持することができる。したがって、前記ブロック共重合体は、優れた耐熱性を示すことができる。

【0033】

一方、上述した一実施形態のブロック共重合体は、一定のWAXD (Wide-angle X-ray diffraction) パターンによって定義される特有の結晶特性を示すことができる。このような結晶特性は、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ の2でピークを示し、前記(約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積)/(約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積)で定義されるピーク面積比が約3.0以下、例えば、約1.2~3.0あるいは約1.5~2.7のWAXDパターンによって確認できる。

10

【0034】

この時、各ピーク面積は、WAXDパターンで示される各ピークに対してデコンボリューション (deconvolution) を行って求めることができ、これよりピーク面積比を求めることができる。この時、前記WAXDパターンの導出範囲は、約 $11^\circ \sim 35^\circ$ の2値の範囲内に限定できる。また、各ピークの含まれているWAXDパターンが導出されると、例えば、Bruker TOPAS programのFundamental parameter (FP) approachを利用したシングルラインフィッティング (single line fitting) でデコンボリューションを行って各ピークの面積および面積比を求めることができる。この時、TOPAS program処理時のBackgroundは、Chebyshev 3rd order functionを用いることができる。また、前記 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ の2でそれぞれ示されるピークに対して、前記TOPASプログラムで各ピークの中心を約 $20 \sim 22^\circ$ および約 $22 \sim 24^\circ$ の2に指定し、シングルラインフィッティングでデコンボリューションを行うことによって各ピークの面積を求めることができる。こうして得られた各ピークの面積から、上述したピークの面積比を求めることができる。

20

【0035】

そして、WAXDパターンにおいて、上述した2つのピークの存在は、それぞれ斜方晶系(110)および(200)形態の結晶の存在を反映することができる。また、これらピークの面積比が約3.0以下の範囲を満たすことにより、斜方晶系(110)および(200)形態を取る各結晶の存在する割合が一定範囲内にあると予測できる。

30

【0036】

このように、一実施形態のブロック共重合体は、上述したWAXDパターンによって確認される一定の結晶特性、例えば、斜方晶系(110)および(200)形態の結晶の存在およびこれら結晶の一定割合を満たすことができる。このようなブロック共重合体は、類似する密度のランダム共重合体に比べて高い結晶化度を示すことができ、このような高い結晶化度は、ブロック共重合体の結晶化温度(Tc)などによっても反映できる。例えば、前記ブロック共重合体は、約 $95 \sim 120^\circ$ 、あるいは約 $100 \sim 115^\circ$ 、あるいは約 $102 \sim 110^\circ$ の高い結晶化温度(Tc)を有することができる。したがって、一実施形態のブロック共重合体は、上述したWAXDパターンなどによって反映される高い結晶化度などの特性を示すことができ、優れた耐熱性を有することができる。

40

【0037】

また、一実施形態のブロック共重合体は、WAXDパターンにおける特定のピークの位置およびピーク面積比で定義される特有の結晶特性および高い結晶化温度などを有することにより、ブロック共重合体の溶融加工時、溶融後により速い結晶化がなされ、速い速度の成形が可能になる。したがって、一実施形態のブロック共重合体は、優れた加工性および製品成形性を示すことができる。特に、上述したWAXDパターンにおける特定のピークの位置およびピーク面積比で定義される一実施形態の結晶特性は、本記載から新たに明らかにされたブロック共重合体の新規な特性に相当する。このような新規な結晶特性を示す一実施形態のブロック共重合体は、溶融後の結晶化および加工がより速くなり、優れた

50

製品成形性を示すことが、後述する実施例などを通じて確認された。

【0038】

一方、一実施形態のブロック共重合体のWAXDパターンにおいて、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークのFWHM (full width at half maximum) 値は約 0.45° 以上、例えば、約 $0.45^\circ \sim 0.60^\circ$ あるいは約 $0.49^\circ \sim 0.55^\circ$ となり得る。この時、各ピークのFWHM値は、Bruker EVA programのarea functionを用いて測定することができる。例えば、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークのFWHM値を測定しようとする場合、EVA programでピークの測定範囲を約 $20 \sim 23^\circ$ に指定し、前記area functionを用いて当該ピークのFWHM値を測定することができる。

10

【0039】

一実施形態のブロック共重合体が有する約 0.45° 以上のFWHM値は、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークが比較的広範 (broad) になり、このようなピークに対応する斜方晶系 (110) 形態の結晶が比較的小さい大きさで多数存在することを示すことができる。この点も、一実施形態のオレフィンブロック共重合体特有の結晶特性を反映することができる。このような結晶特性を示す一実施形態のブロック共重合体は、優れた耐熱性と共に、より向上した加工性および製品成形性を示すことができる。このような一実施形態のブロック共重合体に比べて、約 0.45° 以上のFWHM値を満たせないエチレン-オレフィンブロック共重合体は、相対的に大きい結晶が多く含まれ、一実施形態のブロック共重合体とは異なる結晶特性を示す。このように異なる結晶特性を示すエチレン-オレフィンブロック共重合体と比較して、一実施形態のブロック共重合体は、より高い結晶化温度、優れた製品成形性および耐熱性などを示すことができる。

20

【0040】

また、上述した一実施形態のブロック共重合体は、WAXDパターンにおいて、パターン面積に対する結晶性ピーク的面積比から算出される結晶化度が約 $10 \sim 30\%$ 、あるいは約 $15 \sim 25\%$ 、あるいは約 $16 \sim 23\%$ となり得る。この時、結晶化度は、WAXDパターンの各ピークおよび非結晶領域パターンに対してデコンボリューションを行って各ピークおよび非結晶領域のパターン面積を求めた後、下記式2によって算出できる。例えば、各ピーク面積および非結晶領域のパターン面積は、Bruker TOPAS programのFundamental parameter (FP) approachを利用したシングルラインフィッティングでデコンボリューションを行って求めることができる。ただし、各ピーク面積を求める具体的な方法などに関しては、WAXDパターンに関してすでに詳述したので、より具体的な説明は省略する。そして、前記非結晶領域のパターン面積は、例えば、約 $11 \sim 35^\circ$ の 2θ を測定範囲として指定し、このような測定範囲で示されるhalo (結晶性ピークの下部に示される非結晶領域パターン) の中心を前記測定範囲の中央付近の略 2θ に指定し、同様に、シングルラインフィッティングでデコンボリューションを行うことによって求めることができる。このような結晶化度の算出においても、各ピーク面積および非結晶領域のパターン面積を算出するための、WAXDパターンの導出範囲は、例えば、約 $11^\circ \sim 35^\circ$ の 2θ 値の範囲内に限定できる：

30

$$\text{結晶化度 (\%)} = \{ (B + C) / (A + B + C) \} \times 100 \quad [\text{式 2}]$$

40

式中、Aは、例えば、約 $11^\circ \sim 35^\circ$ の 2θ 値の範囲内で非結晶領域に相当するWAXDパターンの面積、例えば、約 $11 \sim 35^\circ$ の 2θ 値の範囲内で現れるhaloの面積を示し、Bは、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク的面積を示し、Cは、約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク的面積を示す。

【0041】

このように、一実施形態のブロック共重合体が一定水準以上の結晶化度およびこれによる高い結晶化温度などを有することにより、ブロック共重合体の熔融加工時、熔融後により速い結晶化が実施できる。例えば、ブロック共重合体の熔融後、温度を下降させながら製品を成形する過程において、比較的高い結晶化温度および結晶化度によって、より速く結晶化温度に達して速い速度の製品の成形および加工が可能になる。したがって、前記一

50

実施形態のブロック共重合体は、優れた加工性および製品成形性を示すことができる。

【0042】

そして、一実施形態のブロック共重合体が有する特有の結晶特性は、DSCパターンで示される一定の特性によっても確認できる。例えば、このようなブロック共重合体は、DSCパターンにおいて、110～135の融点(T_m)範囲で示される第1ピークと、第1ピークとは異なる温度で選択的に示される第2ピークとを有し、前記第1および第2ピークは、下記式1を満たす特性を示すことができる：

$$0 < A_2 / (A_1 + A_2) < 1 \quad [式1]$$

式中、A₁およびA₂は、それぞれ第1および第2ピークの面積を示す。

【0043】

この時、DSCパターンにおける各ピーク的面積は、ブロック共重合体に対するDSCパターンを導出した後、各ピークに対して基準線を設定し、基準線上のピーク面積を計算する方法で導出することができる。DSC測定装置としては、TA instruments社製装置を用いることができる。また、基準線は、各ピークの頂点を基準として約±20の範囲内の2点を結んだ線として指定することができるが、例えば、DSCパターン上曲線の2次微分値が0より小さい領域では、前記頂点を基準として約±20の範囲内でヒートフロー(heat flow)が最も低い2点を結んだ線を基準線として指定することができる。逆に、2次微分値が0より大きい領域では、前記範囲内でヒートフローが最も高い2点を結んだ線を基準線として指定することができる。一実施形態のブロック共重合体において、第1ピークは、約110～135、あるいは約115～130の融点範囲で示され、第2ピークは、別途に示されないか、約40～105、あるいは約50～90の範囲で第1ピークより弱い強度または小さい面積で示される。したがって、各ピークの現れる温度範囲内でヒートフローが最も高い地点(2次微分値<0の領域)または最も低い地点(2次微分値>0の領域)を各ピークの頂点に設定することができ、これを中心として基準線を設定して上記式1の値を算出することができる。一実施形態のブロック共重合体において、上記式1の値は、約0以上1未満、例えば、約0～0.9、あるいは約0～0.5、あるいは約0～0.4、あるいは約0.05～0.38となり得る。

【0044】

このように、DSCパターンで1つまたは選択的に2つのピークを示し、これらピーク面積比が一定の範囲内にある特性から、一実施形態のブロック共重合体が有する特有の結晶特性なども確認できる。このような特有の結晶特性などを有する一実施形態のブロック共重合体は、優れた耐熱性および弾性などと共に、より高い結晶化温度を示すことができ、以前に知られた耐熱性オレフィン系エラストマーなどに比べて向上した製品成形性などを示すことができる。

【0045】

上述した一実施形態のオレフィンブロック共重合体は、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位を約80～98モル%、あるいは約80～93モル%、あるいは約85～95モル%の含有量(モル分率)で含むことができる。また、前記ブロック共重合体は、このようなモル分率のエチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と共に、残りのモル分率、例えば、2～20モル%、あるいは約7～20モル%、あるいは約5～15モル%の - オレフィン系繰り返し単位を含むことができる。一実施形態のブロック共重合体がこのようなモル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むことにより、エラストマーとしての優れた弾性を有することができ、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位のモル分率も最適化され、高い融点および優れた耐熱性を示すことができる。

【0046】

また、前記一実施形態のブロック共重合体は、約20～95モル%、あるいは約25～90モル%、あるいは約20～85モル%のハードセグメントを含むことができ、残りのモル分率、例えば、5～80モル%、あるいは約10～75モル%、あるいは約15～80モル%のソフトセグメントを含むことができる。

10

20

30

40

50

【0047】

この時、ハードセグメントのモル分率は、商用化されたTime Domain NMR (TD NMR) 装置を用いて算出することができる。より具体的には、このようなTD NMR装置を用いてブロック共重合体の試料に対するFree Induction Decay (FID)を測定することができるが、このようなFIDは、時間とIntensityの関数で示される。そして、下記式3において、A、B、 $T_{2_{fast}}$ および $T_{2_{slow}}$ の4つの定数値を変化させ、前記FID関数のグラフに最も近い関数式を導出することができる。これにより、前記試料のA、B、 $T_{2_{fast}}$ および $T_{2_{slow}}$ 値を決定することができる。参考として、ハードセグメントの場合、これより算出される T_2 (spin-spin relaxation time) relaxationが速くなり、ソフトセグメントの場合、これより算出される T_2 (spin-spin relaxation time) relaxationが遅くなる。したがって、前記決定されたA、B、 $T_{2_{fast}}$ および $T_{2_{slow}}$ 値のうち、小さい T_2 値をハードセグメントの T_2 値、つまり、 $T_{2_{fast}}$ 値として決定することができ、より大きい T_2 値をソフトセグメントの T_2 値、つまり、 $T_{2_{slow}}$ 値として決定することができる。これにより、AおよびBの定数と共に、ハードセグメントの含有量(モル%)を算出することができる。

10

【0048】

$$\text{Intensity} = A \times \text{EXP}(-\text{Time} / T_{2_{fast}}) + B \times \text{EXP}(-\text{Time} / T_{2_{slow}})$$

フィッティングによってA、B、 $T_{2_{fast}}$ 、 $T_{2_{slow}}$ 値決定

20

$$\text{Hard segment (mol \%)} = A / (A + B) \times 100$$

[式3]

式中、IntensityとTimeは、FID分析結果から算出される値であり、 $T_{2_{fast}}$ は、ハードセグメントに対する T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation値であり、 $T_{2_{slow}}$ は、ソフトセグメントに対する T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation値である。また、AおよびBは、フィッティングによって決定される定数であって、それぞれハードセグメントおよびソフトセグメントの相対的割合として、各セグメントの含有量に比例する値を有する。

30

【0049】

すでに詳述したように、ハードセグメントは、ブロック共重合体に含まれている複数のブロックまたはセグメントのうち、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位をより高いモル分率で含む硬質結晶性セグメントを意味することができ、ソフトセグメントは、-オレフィン系繰り返し単位をより高いモル分率で含む軟質弾性セグメントを意味することができる。一実施形態のブロック共重合体がこのようなハードセグメントおよびソフトセグメントを一定のモル分率で含むことにより、ソフトセグメントによる優れた弾性と共に、ハードセグメントによる高い融点およびより向上した耐熱性を示すことができる。

【0050】

そして、一実施形態のブロック共重合体は、密度が約 $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 、あるいは約 $0.86 \text{ g/cm}^3 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ 、あるいは約 $0.86 \text{ g/cm}^3 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ となり得、重量平均分子量が約 $5,000 \sim 3,000,000$ 、あるいは約 $10,000 \sim 1,000,000$ 、あるいは約 $50,000 \sim 200,000$ となり得る。また、前記ブロック共重合体は、分子量分布(MWD; M_w/M_n)が約 $2.5 \sim 6$ 、あるいは約 $2.6 \sim 5$ あるいは約 $2.5 \sim 3.5$ となり得る。一実施形態のブロック共重合体がこのような密度および分子量などの特性を有することにより、エラストマーとしての適切な特性、優れた機械的物性および加工性を示すことができる。特に、一実施形態のブロック共重合体は、 2.5 以上の比較的高い分子量分布を有することにより、優れた加工性を示すことができる。

40

【0051】

また、前記ブロック共重合体は、エチレン系またはプロピレン系繰り返し単位と共に、

50

- オレフィン系繰り返し単位を含むが、このような - オレフィン系繰り返し単位は、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセンまたは1 - アイトセンなどの、 - オレフィンに由来の繰り返し単位となり得、これらより選択された2種以上に由来の繰り返し単位となってもよい。

【0052】

上述した一実施形態のオレフィンブロック共重合体は、 - オレフィン系繰り返し単位を含むことによる優れた弾性を示し、かつ高いブロック化度および結晶化度に起因した優れた耐熱性を示すことができる。また、一実施形態のブロック共重合体は、WAXDパターンなどから定義される新規な結晶特性およびより高い結晶化温度を示すことができる。このような結晶特性などに起因して、一実施形態のブロック共重合体は、溶融加工時により速い結晶化を生じさせ得るため、溶融加工速度がより速く加工性や製品成形性がより優れることができる。したがって、一実施形態のブロック共重合体は、オレフィン系エラストマーの適用分野に関する限界を克服し、耐熱性が要求される、より多様な分野に適用可能である。

10

【0053】

このような一実施形態のブロック共重合体は、以前からエラストマーが適用されていた、実質的にすべての用途に適用可能である。さらに、一実施形態のブロック共重合体は、以前のオレフィン系エラストマーが低い耐熱性によって実質的に適用されずにゴム系材料などが適用されていた、より広い用途に適用されてもよい。例えば、一実施形態のブロック共重合体は、バンパーまたはトリム部品のような自動車用部品または内装材；パッケージング材料、各種電氣的絶縁材料；靴底、歯ブラシの取っ手、床材または装置の取っ手などの各種生活用品；減圧性接着剤または高温溶融接着剤などの各種接着剤；ホース；または配管などの、非常に多様な製品を形成するための用途に使用可能であり、その他の様々な分野および用途に適用可能であることはもちろんである。

20

【0054】

また、一実施形態のブロック共重合体は、単独で使用されてもよいが、他の重合体、樹脂または各種添加剤とブレンドされて使用されてもよく、フィルム、成形品または繊維などの任意の形態で使用可能である。

【0055】

一方、本記載の他の実施形態によれば、上述したオレフィンブロック共重合体の製造方法が提供できる。このようなオレフィンブロック共重合体の製造方法は、第4族遷移金属およびルイス塩基性官能基を有するメタロセン触媒と、ルイス酸性元素および有機官能基を有する助触媒とを含む触媒組成物の存在下に、エチレンまたはプロピレンと、 - オレフィンとを約70 ~ 150 で共重合することを含むことができる。特に、このような製造方法において、メタロセン触媒と、助触媒とは、前記共重合温度下で、ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素が酸 - 塩基結合をしている第1状態と、前記メタロセン触媒と助触媒との間に相互作用が生じない第2状態とを交番的に取る特性を有することができる。また、前記第1状態では、メタロセン触媒の第4族遷移金属と助触媒の有機官能基とが相互作用している状態を取ることができる。

30

40

【0056】

このような特性を有するメタロセン触媒および助触媒を含む触媒組成物の存在下に、エチレンまたはプロピレンと、 - オレフィンの単量体とを共重合する場合、以下の技術的原理で一実施形態のブロック共重合体が製造されると予測できる。

【0057】

前記メタロセン触媒は、第4族遷移金属を中心金属元素として含み、かつ非共有電子対を有するルイス塩基性官能基、例えば、酸素、窒素または硫黄を含む官能基を含み、これと共に使用される助触媒は、非共有電子対と結合可能なルイス酸性元素、例えば、アルミニウムまたはボロンなどの元素と共に、有機官能基を含むものである。このような2種のメタロセン触媒および助触媒を重合系で共に使用する場合、これら触媒および助触媒は、

50

重合温度下で前記ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素がルイス酸 - 塩基結合しながら、第4族遷移金属と助触媒の有機官能基とが相互作用している第1状態を取ることができる。また、これら触媒および助触媒は、選択可能な他の状態として、前記メタロセン触媒と助触媒との間に相互作用が生じない第2状態、例えば、前記ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素がルイス酸 - 塩基結合しないか、前記第4族遷移金属と有機官能基とが相互作用しない第2状態を取ることができる。特に、前記触媒および助触媒は、重合温度下で、これら第1および第2状態を行き来しながら交番的に取ることができる。これら触媒および助触媒が前記第1および第2状態を行き来しながら交番的にこれらの状態を取ることができるのは、第1および第2状態間のエネルギー差が、例えば、約10 kcal/mol以下、あるいは約5 kcal/mol以下と小さく、重合温度下で、このようなエネルギーしきいを行き来しやすいからであると予測される。

【0058】

この時のエネルギー差は、Gaussian programなどを用いて計算化学的に当業者にとって自明に測定できる。また、第1状態でルイス酸 - 塩基結合された状態とは、前記ルイス塩基性官能基と、ルイス酸性元素とが共有結合または配位結合などで連結されている場合だけでなく、ファンデルワールス力またはこれに準ずるシグマトロピック結合などによって相互作用している場合まで包括して指すことができる。また、第4族遷移金属と助触媒の有機官能基とが相互作用しているとは、これらがファンデルワールス力またはこれに準ずるシグマトロピック結合などによって相互作用していることを指すことができる。これに付加して、第2状態において、メタロセン触媒と助触媒との間に相互作用が生じないとは、前記触媒と、助触媒との間に、ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素がルイス酸 - 塩基結合しないか、前記第4族遷移金属と有機官能基とが相互作用しない場合を指すことができる。

【0059】

しかし、前記メタロセン触媒および助触媒が第1状態を取る場合、ルイス酸 - 塩基結合と、第4族遷移金属および有機官能基の相互作用の影響でメタロセン触媒の中心金属元素周囲の空間が狭くなり得る。このため、第1状態では、相対的に大きい単量体の - オレフィンよりは、エチレンまたはプロピレンが触媒に容易に接近して重合できる。これに対し、メタロセン触媒および助触媒が第2状態を取る場合、メタロセン触媒の中心金属元素周囲の空間が相対的に広がるため、相対的に大きい単量体の - オレフィンがより容易に接近することができ、その結果、高い含有量の - オレフィンが重合できる。

【0060】

このように、前記特定のメタロセン触媒および助触媒を使用し、より高い含有量のエチレンまたはプロピレンが重合される第1状態と、より高い含有量の - オレフィンが重合される第2状態とを行き来しながら交番的に取るようにすることができる。その結果、他の実施形態によって得られるオレフィンブロック共重合体は、エチレンまたはプロピレン系繰り返し単位をより高いモル分率で含むハードセグメントと、 - オレフィン系繰り返し単位をより高いモル分率で含むソフトセグメントとを含んで製造できる。特に、このようなオレフィンブロック共重合体は、2種の遷移金属触媒などを含む複雑な触媒系を適用する必要なく、より単純化された触媒系を適用して容易に製造可能であり、すでに詳述したような優れたブロック化度および新規な結晶特性を示すことができる。

【0061】

一方、このような他の実施形態の製造方法において、重合温度は、約70~150、あるいは約80~120、あるいは約90~110、あるいは約90~100となり得る。このような重合温度下で、前記第1および第2状態間のエネルギーしきいを越えやすく、かつ各単量体の重合反応が効率的に生じることができる。したがって、このような重合温度下で、優れたブロック化度および結晶特性を有するオレフィンブロック共重合体が高い収率でより容易に得られる。

【0062】

また、他の実施形態の製造方法では、第4族遷移金属を中心金属元素として含み、かつ

10

20

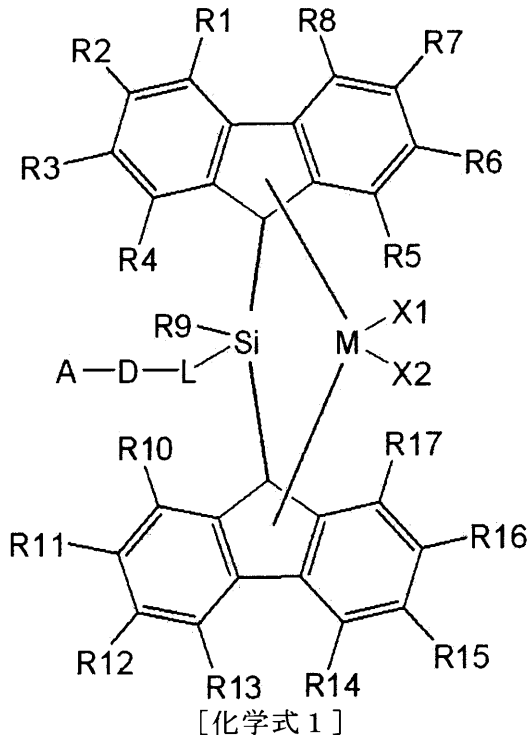
30

40

50

ルイス塩基性官能基、例えば、非共有電子対を有する酸素、窒素または硫黄を含む官能基を有するメタロセン触媒を使用することができる。このようなメタロセン触媒の種類は特に限定されないが、上述した第1および第2状態を適切に交番的に取ることができる特性と、各状態における、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンに対する重合活性などを考慮して、このようなメタロセン触媒としては、下記化学式1で表示されるメタロセン化合物を使用することができる：

【化2】



式中、R1～R17は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 - C_{20}$ のアリール基、 $C_7 - C_{20}$ のアルキルアリール基、または $C_7 - C_{20}$ のアリールアルキル基であり、Lは、 $C_1 - C_{10}$ の直鎖または分枝鎖アルキレン基であり、Dは、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R)-$ であり、ここで、Rは、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、または $C_6 - C_{20}$ のアリール基であり、Aは、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 - C_{20}$ のアリール基、 $C_7 - C_{20}$ のアルキルアリール基、 $C_7 - C_{20}$ のアリールアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルコキシアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のヘテロシクロアルキル基、または $C_5 - C_{20}$ のヘテロアリール基であり、前記Dが $-N(R)-$ の時、Rは、Aと結合して窒素を含むヘテロ環、例えば、ピペリジニルまたはピロリジニルのような5～8各環のヘテロ環をなすことができ、Mは、第4族遷移金属であり、X1およびX2は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 - C_{20}$ のアリール基、ニトロ基、アミド基、 $C_1 - C_{20}$ のアルキルシリル基、 $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、または $C_0 - C_{20}$ のスルホネート基である。

【0063】

このようなメタロセン触媒は、非共有電子対を有する酸素、硫黄または窒素のDに、Aが結合された「A-D-」の官能基を含み、かつ第4族遷移金属Mを中心金属元素として含むものである。したがって、前記「A-D-」の官能基に含まれている非共有電子対がルイス塩基として作用して助触媒のルイス酸性元素と酸-塩基結合することができ、第4族遷移金属Mが助触媒の有機官能基と相互作用することができる。その結果、メタロセン触媒と助触媒とが上述した第1および第2状態を交番的に取りながら、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンとの共重合を進行させることができる。

【 0 0 6 4 】

以下、このような化学式 1 のメタロセン化合物において、各置換基をより具体的に説明する。

【 0 0 6 5 】

前記 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基としては、直鎖または分枝鎖のアルキル基を含み、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、またはオクチル基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【 0 0 6 6 】

前記 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基としては、直鎖または分枝鎖のアルケニル基を含み、具体的には、アリル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、またはペンテニル基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

10

【 0 0 6 7 】

前記 $C_6 - C_{20}$ のアリアル基としては、単環または縮合環のアリアル基を含み、具体的には、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、またはフルオレニル基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

前記 $C_5 - C_{20}$ のヘテロアリアル基としては、単環または縮合環のヘテロアリアル基を含み、カルバゾリル基、ピリジル基、キノリン基、イソキノリン基、チオフェニル基、フラニル基、イミダゾール基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアジン基、テトラヒドロピラニル基、またはテトラヒドロフラニル基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

20

【 0 0 6 9 】

前記 $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェニルオキシ基、またはシクロヘキシルオキシ基などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【 0 0 7 0 】

前記第 4 族遷移金属としては、チタニウム、ジルコニウム、またはハフニウムなどが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

【 0 0 7 1 】

また、前記化学式 1 のメタロセン化合物の適切な活性および特性などの面で、前記化学式 1 の $R_1 \sim R_{17}$ は、それぞれ独立に、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、またはフェニル基となり得、その他多様な置換基となり得る。

30

【 0 0 7 2 】

そして、前記メタロセン化合物において、前記化学式 1 の L は、 $C_4 - C_8$ の直鎖または分枝鎖アルキレン基となり得る。また、前記アルキレン基は、 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、または $C_6 - C_{20}$ のアリアル基で置換もしくは非置換され得る。

【 0 0 7 3 】

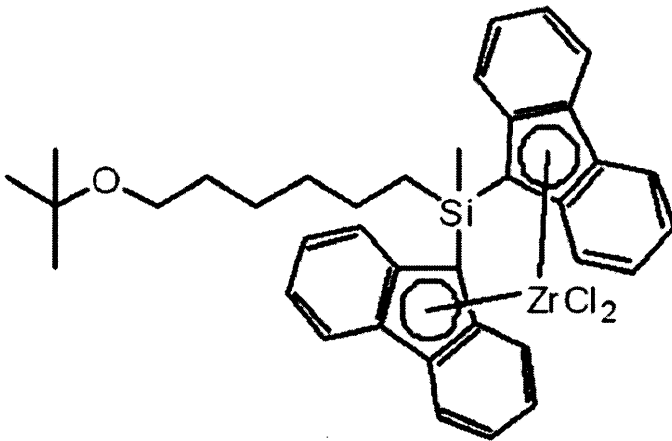
また、前記メタロセン化合物において、前記化学式 1 の A は、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、またはテトラヒドロフラニル基などとなり得、その他多様な置換基になってもよい。

40

【 0 0 7 4 】

そして、前記化学式 1 で表示されるメタロセン化合物の具体例としては、下記化学式 2 で表示される化合物が挙げられるが、これにのみ限定されるものではない。

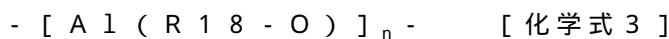
【化 3】



【化学式 2】

【0075】

一方、他の実施形態の製造方法では、上述したメタロセン触媒と共に、ルイス酸性元素、例えば、アルミニウムまたはボロンなどの元素と、有機官能基を有する助触媒を使用することができる。このような助触媒の種類は特に限定されないが、このような助触媒の代表例としては、下記化学式 3 で表示される助触媒化合物が挙げられる：



式中、R 1 8 は、互いに同一または異なってよく、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり；n は、2 以上の整数、例えば、2 ~ 6 の整数である。

【0076】

このような助触媒は、ルイス酸性元素としてアルミニウムを含み、R 1 8 の有機官能基を含むものであって、上述した化学式 1 などのメタロセン触媒と共に適切にルイス酸 - 塩基結合する一方、メタロセン触媒の第 4 族遷移金属と相互作用することができる。また、化学式 1 などのメタロセン触媒を使用した時、上述した第 1 状態および第 2 状態の間のエネルギー差が大きくなり、上述した共重合温度下で、メタロセン触媒と助触媒とが第 1 および第 2 状態を交番的に取りながら、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンとの共重合を進行させることができる。さらに、このような助触媒は、例えば、上述した化学式 1 などのメタロセン触媒と共に使用され、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンに対して適切な重合活性を示すことができるため、これを適切なメタロセン触媒と共に使用し、高い結晶化度およびブロック化度などを示す一実施形態のオレフィンブロック共重合体がより容易に得られる。

【0077】

このような化学式 3 の助触媒化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、またはブチルアルミノキサンなどがあり、なかでも、メチルアルミノキサンなどを代表的に使用することができる。

【0078】

上述したメタロセン触媒および助触媒を含む触媒組成物は、メタロセン触媒に助触媒を接触させるなどの通常の方法で得ることができる。また、追加的な助触媒を使用する場合、メタロセン触媒にすべての助触媒を同時に接触させるか、順次に接触させることもできる。この時、ルイス酸性元素を有する化学式 3 などの助触媒を他の助触媒より先にメタロセン触媒と接触させた方が、メタロセン触媒と助触媒との相互作用の面でより有利となり得る。

【0079】

また、前記メタロセン触媒と、助触媒とのモル比率は、約 1 / 5 , 0.00 ~ 1 / 2、あ

10

20

30

40

50

るいは約 1 / 1 , 0 0 0 ~ 1 / 1 0 、あるいは約 1 / 5 0 0 ~ 1 / 2 0 となり得る。このようなモル比率で使用し、メタロセン触媒と助触媒との相互作用を適切に生じさせながらも、過量の助触媒によってメタロセン触媒の活性が低下したり、工程単価が上昇するのを抑制することができる。

【 0 0 8 0 】

前記触媒組成物の製造時には、溶媒として、ペンタン、ヘキサン、またはヘプタンなどのような脂肪族炭化水素系溶媒、あるいはベンゼン、またはトルエンなどのような芳香族炭化水素系溶媒が使用できる。また、メタロセン触媒や助触媒は、シリカやアルミナなどの担体に担持された形態でも使用できる。

【 0 0 8 1 】

一方、他の実施形態の製造方法では、上述したメタロセン触媒および助触媒を含む触媒組成物の存在下で、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンの単量体とを共重合させる段階を含む方法でオレフィンブロック共重合体を製造することができる。この時、 α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンおよび1-アイトセンからなる群より選択された1種以上を使用することができる。

【 0 0 8 2 】

また、他の実施形態にかかるオレフィンブロック共重合体の製造方法は、上述した事項を除いては、通常のアレフィン系共重合体の製造条件に従って進行できる。このような共重合条件の具体的な例示は後述する実施例に記載されている。

【 0 0 8 3 】

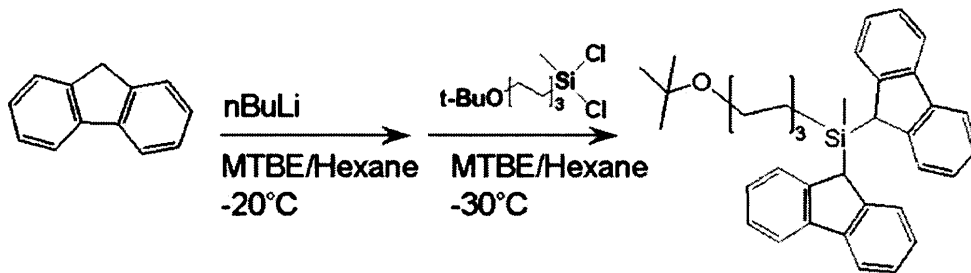
以下、理解のためにいくつかの実施例を提示する。しかし、下記の実施例は例示のために提示されるものであって、権利範囲が下記の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 8 4 】

< 製造例 1 >

1) リガンド化合物の製造

【 化 4 】



【 0 0 8 5 】

THF 溶媒下で、tert-Bu-O-(CH₂)₆Cl 化合物と Mg(0) との間の反応からグリニャール (Grignard) 試薬の tert-Bu-O-(CH₂)₆MgCl 溶液 1.0 mol を得た。前記製造されたグリニャール化合物を、-30 °C の状態の MeSiCl₃ 化合物 (176.1 mL、1.5 mol) と THF (2.0 L) が入っているフラスコに加え、常温で 8 時間以上攪拌した後、ろ過した溶液を真空乾燥し、tert-Bu-O-(CH₂)₆SiMeCl₂ の化合物を得た (収率 92%)。

【 0 0 8 6 】

-20 °C で、反応器にフルオレン (3.33 g、20 mmol) とヘキサン (100 mL) と MTBE (methyl tert-butyl ether、1.2 mL、10 mmol) を入れ、8 mL の n-BuLi (2.5 M in Hexane) を徐々に加え、常温で 6 時間攪拌した。攪拌が終わった後、反応器の温度を -30 °C に冷却させ、-30 °C で、ヘキサン (100 mL) に溶けている tert-Bu-O-(CH₂)₆SiMeCl₂ (2.7 g、10 mmol) 溶液に、前記製造されたフルオレニルリチウム溶液

10

20

30

40

50

を1時間にわたって徐々に加えた。常温で8時間以上撹拌した後、水を添加して抽出し、乾燥 (evaporation) し、(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂化合物を得た(5.3g、収率100%)。リガンドの構造は、¹H-NMRを通じて確認した。

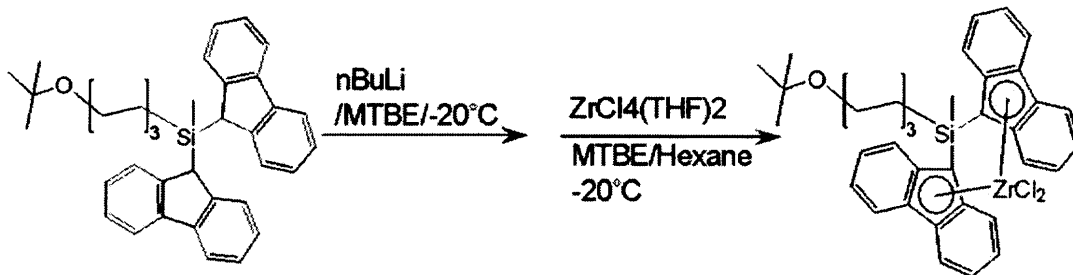
【0087】

¹H NMR(500MHz, CDCl₃) : -0.35 (MeSi, 3H, s), 0.26 (Si-CH₂, 2H, m), 0.58 (CH₂, 2H, m), 0.95 (CH₂, 4H, m), 1.17(tert-BuO, 9H, s), 1.29(CH₂, 2H, m), 3.21(tert-BuO-CH₂, 2H, t), 4.10(Flu-9H, 2H, s), 7.25(Flu-H, 4H, m), 7.35(Flu-H, 4H, m), 7.40 (Flu-H, 4H, m), 7.85(Flu-H, 4H, d)

【0088】

2) メタロセン化合物の製造

【化5】



10

20

【0089】

-20で、(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂(3.18g、6mmol)/MTBE(20mL)溶液に、4.8mlのn-BuLi(2.5M in Hexane)を徐々に加え、常温に上げながら8時間以上反応させた後、-20で、前記製造されたジリチウム塩(dilithium salts)スラリー溶液を、ZrCl₄(THF)₂(2.26g、6mmol)/ヘキサン(20mL)のスラリー溶液に徐々に加え、常温で8時間さらに反応させた。沈殿物をろ過し、数回ヘキサンで洗浄し、赤色固体形態の(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ZrCl₂化合物を得た(4.3g、収率94.5%)。

【0090】

¹H NMR(500MHz, C₆D₆) : 1.15(tert-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.58 (Si-CH₂, 2H, m), 1.66 (CH₂, 4H, m), 1.91(CH₂, 4H, m), 3.32(tert-BuO-CH₂, 2H, t), 6.86 (Flu-H, 2H, t), 6.90 (Flu-H, 2H, t), 7.15 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, dd), 7.64(Flu-H, 2H, d), 7.77(Flu-H, 2H, d)

【0091】

< 製造例 2 >

1) リガンド化合物の製造

リガンド製造時、tert-Bu-O-(CH₂)₆Cl化合物の代わりに、tert-Bu-O-(CH₂)₄Cl化合物を用いたことを除いては、前記製造例1と同様にリガンド化合物を製造し、(tert-Bu-O-(CH₂)₄)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂化合物を前記製造例1と類似の収率で取得した。リガンドの構造は、¹H-NMRを通じて確認した。

40

【0092】

¹H NMR(500MHz, C₆D₆) : -0.40 (MeSi, 3H, s), 0.30 (CH₂, 2H, m), 0.71 (CH₂, 2H, m), 1.05 (tert-BuO, 9H, s), 1.20(CH₂, 2H, m), 2.94 (tert-BuO-CH₂, 2H, t), 4.10(Flu-9H, 2H, s), 7.16(Flu-H, 4H, m), 7.35 (Flu-H, 4H, m), 7.35 (Flu-H, 2H, d), 7.43 (Flu-H, 2H, d), 7.77 (Flu-H, 4H, d)

【0093】

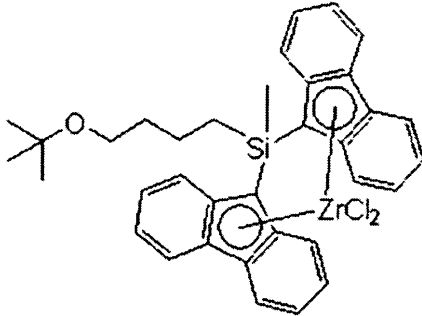
2) メタロセン化合物の製造

(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂の代わりに、(te

50

$tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_4\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 化合物を用いたことを除いては、前記製造例1と同様に製造し、 $(tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_4\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2$ 化合物を類似の収率で得た。

【化6】



10

【0094】

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz, C}_6\text{D}_6)$: 1.14 ($tert\text{-BuO}$, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.90 (CH_2 , 2H, m), 1.99 (CH_2 , 2H, m), 2.05 (CH_2 , 2H, m), 3.39 ($tert\text{-BuO-CH}_2$, 2H, t), 6.84 (Flu-H, 2H, m), 6.90 (Flu-H, 2H, m), 7.15 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 6H, d), 7.80 (Flu-H, 2H, d)

【0095】

< 製造例3 >

1) リガンド化合物の製造

リガンド製造時、 $tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_6\text{Cl}$ 化合物の代わりに、 $tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_8\text{Cl}$ 化合物を用いたことを除いては、前記製造例1と同様にリガンド化合物を製造し、 $(tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_8\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 化合物を前記製造例1と類似の収率で取得した。リガンドの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ を通じて確認した。

20

【0096】

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz, C}_6\text{D}_6)$: -0.40 (MeSi, 3H, s), 0.29 (CH_2 , 2H, m), 0.58 (CH_2 , 2H, m), 0.83 (CH_2 , 2H, m), 0.95 (CH_2 , 2H, m), 1.05 (CH_2 , 2H, m), 1.14 ($tert\text{-BuO}$, 9H, s), 1.30 (CH_2 , 2H, m), 1.64 (CH_2 , 2H, m), 3.27 ($tert\text{-BuO-CH}_2$, 2H, t), 4.13 (Flu-9H, 2H, s), 7.17 (Flu-H, 4H, m), 7.26 (Flu-H, 4H, m), 7.37 (Flu-H, 2H, d), 7.43 (Flu-H, 2H, d), 7.78 (Flu-H, 4H, d)

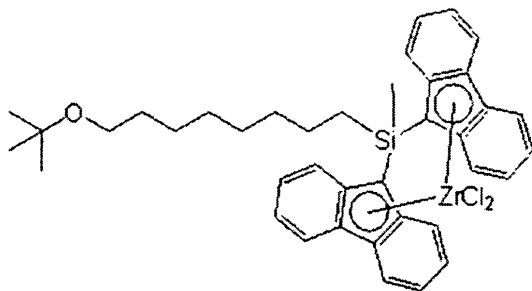
30

【0097】

2) メタロセン化合物の製造

$(tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_6\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ の代わりに、 $(tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_8\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 化合物を用いたことを除いては、前記製造例1と同様に製造し、 $(tert\text{-Bu-O-(CH}_2)_8\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2$ 化合物を類似の収率で得た。

【化7】



40

【0098】

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz, C}_6\text{D}_6)$: 1.17 ($tert\text{-BuO}$, 9H, s), 1.29 (MeSi, 3H, s), 1.41 (CH_2 ,

50

4H, m), 1.49 (CH₂, 2H, m), 1.64 (CH₂, 2H, m), 1.89 (CH₂, 4H, m), 1.94 (CH₂, 2H, m), 3.30 (tert-BuO-CH₂, 2H, t), 6.81 (Flu-H, 2H, m), 6.90 (Flu-H, 2H, m), 7.14 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, d), 7.65 (Flu-H, 2H, d), 7.78 (Flu-H, 2H, d)

【0099】

<実施例1ないし13>

500mlのガラス反応器にトルエン(toluene)を投入し、1-ヘキセン(実施例2では1-オクテン)を投入し、MAO(メチルアルミノキサン)の10wt%のトルエン溶液を投入した。次に、前記製造例1で製造した化合物((tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ZrCl₂)の1mMのトルエン溶液を投入した後、反応器にエチレンを投入して重合を開始した。一定時間攪拌し、ベント(vent)し、反応物をエタノール/塩酸溶液に注入した。攪拌し、フィルタしてから、エタノールで洗浄した後、溶媒を蒸発させ、オレフィンブロック共重合体を得た。

10

【0100】

前記実施例において、1-ヘキセン(または1-オクテン)およびエチレンを含む単量体全体含有量中の、1-ヘキセン(または1-オクテン)の含有量を多様に変化させながら、オレフィンブロック共重合体を製造した。

【0101】

<比較例1>

LG化学のオレフィン系エラストマー(エチレン-1-オクテンランダム共重合体)である製品名LUCENETMLC170を、比較例1とした。

20

【0102】

<比較例2>

ダウケミカルのオレフィン系ブロック共重合体(エチレン-1-オクテンブロック共重合体; Melt Index(190, 2.16kg): 1g/10min; Density: 0.866g/cm³)である製品名INFUSETM9107を、比較例2とした。

【0103】

実施例1ないし13、比較例1および2で得られたエチレン-オレフィン共重合体のいくつかの物性を、次の試験例のような方法で測定した。

【0104】

<試験例>

1) WAXDパターンの分析

実施例および比較例で得られた共重合体を、ミニ射出機(Micro Injection Molding System、モデル名: Haake Minijet II、製作会社: Thermo Electron)を用い、220 で3分間溶融させ、40の長方形パーティブ(rectangular bar type)のモールドで400barで射出し、30秒間維持させた後、250barで60秒間エージング(aging)し、長方形バー(64mm×12.7mm×3.2mm)形態のサンプルを得た。このようなサンプルを密度の測定およびWAXDの分析に用いた。

30

【0105】

比較のために、実施例8のブロック共重合体、比較例1のランダム共重合体および比較例2のブロック共重合体のWAXD(Wide-angle X-ray diffraction)パターンを、図1に共に示した(図1の実線: 実施例8、一点鎖線: 比較例1、点線: 比較例2)。また、同様の方法で、残りの実施例1ないし7および9ないし13のWAXD分析を進行し、WAXDパターンを導出した。この時、WAXDパターンの導出範囲は、約11°~35°の2θ値の範囲内に限定した。

40

【0106】

前記導出されたWAXDパターンから、Bruker TOPAS programのFundamental parameter(FP) approachを利用したシングルラインフィッティングでデコンボリューションを行って各ピークの面積および面積比

50

を求めた。この時、TOPASプログラム処理時のBackgroundは、Chebyshev 3rd order functionを用いた。また、 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ の 2θ でそれぞれ示される第1および第2ピークに対して、TOPASプログラムで各ピークの中心を約 $20 \sim 22^\circ$ および約 $22 \sim 24^\circ$ の 2θ に指定し、シングルラインフィッティングでデコンボリューションを行うことによって各ピークの面積を求めた。このような各ピーク的面積を、 $(21.5 \pm 0.5^\circ$ での第1ピーク面積) $/ (23.7 \pm 0.5^\circ$ での第2ピーク面積)の式に代入してピーク面積比を求めた。このように算出された各ピークの具体的な 2θ 値と、各ピーク的面積比は、下記表1にまとめて示した。

【0107】

また、前記WAXDパターンの第1ピークに対してBruker EVA programのarea functionを用いてFWHM値を測定した。この時、第1ピークの測定範囲を $20 \sim 23^\circ$ に指定し、前記area functionを用いて測定した。このように測定されたFWHM値も、下記表1にまとめて示した。

【0108】

上述したWAXDパターンの分析において、使用された測定装置は次のとおりである：

* 測定装置：

Bruker AXS D8 Endeavor XRD

Cu K radiation (波長; 1.541 \AA)

Vantek position sensitive detector (PSD window: 6°)

Goniometer radius: 217.5 mm

Full Axial model - primary / secondary coller: 2.3°

【0109】

2) 結晶化度

まず、1)で記述した方法のとおり各ピーク的面積を算出した。また、1)で導出されたWAXDパターンから、約 $11 \sim 35^\circ$ の 2θ を測定範囲として指定し、このような測定範囲で示されるhalo (結晶性ピークの下部に示される非結晶領域パターン)の中心を前記測定範囲の中央付近の略 2θ に指定し、シングルラインフィッティングでデコンボリューションを行うことによってhaloの面積を求めた。このように導出された各ピーク的面積およびhaloの面積を下記式2に代入して結晶化度を求め、下記表1に共にまとめた。このような結晶化度測定のためのWAXDパターンの導出範囲も、約 $11^\circ \sim 35^\circ$ の 2θ 値の範囲内に限定し、使用された測定装置は1)と同一であった。

【0110】

[式2]

$$\text{結晶化度}(\%) = \{ (B + C) / (A + B + C) \} \times 100$$

式中、Aは、例えば、約 $11^\circ \sim 35^\circ$ の 2θ 値の範囲内で非結晶領域に相当するWAXDパターン面の面積、例えば、約 $11 \sim 35^\circ$ の 2θ 値の範囲内で現れるhaloの面積を示し、Bは、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク的面積を示し、Cは、約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク的面積を示す。

【0111】

3) 密度 (density)

前記1)のWAXD分析のために得られた長方形バー ($64 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$) 形態のサンプルを使用し、メトラー (Mettler) 天秤で密度を測定した。このように測定された密度を、下記表1に共にまとめた。

【0112】

4) 融点 (T_m) および結晶化温度 (T_c)

温度 30°C で平衡 (equilibration) を維持した状態で、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温した後、その温度で5分間維持させ、共重合体サンプルの熱履歴 (t

10

20

30

40

50

hermal history) を除去した。再び 10 まで 10 /min で温度を減少させていき、結晶化温度に対応する発熱ピークを確認した。10 で 1 分間維持した後、10 /min で温度を 200 まで増加させた後、1 分間その温度で維持し、再び 30 まで下げて実験を終了した。

【0113】

DSC (Differential Scanning Calorimeter、TA Instruments 社製造、DSC 2920 model) 測定結果に基づき、温度に応じたヒートフロー曲線の 10 /min 減少区間の頂上を結晶化温度 (Tc) とし、10 /min 増加区間でのピークのうち、面積の大きいピークを第 1 ピーク、面積の小さいピークを第 2 ピークとした。この時、温度の上昇および下降速度は 10 /min であり、融点 (Tm) は、2 番目の温度が上昇する区間で測定した結果を用いた。このように測定された融点および結晶化度を、下記表 2 にまとめた。

10

【0114】

5) DSC パターンの分析

4) のような方法で DSC パターンを導出し、第 1 ピークおよび選択的に示される第 2 ピークを確認した後、各ピークに対して基準線を設定し、基準線上のピーク面積を計算した。この時、各ピークでヒートフローが最も高い地点 (DSC パターン上曲線の 2 次微分値 < 0 の領域) または最も低い地点 (DSC パターン上曲線の 2 次微分値 > 0 の領域) を各ピークの頂点に設定し、ピークの頂点を基準として基準線を指定した。基準線は、DSC パターン上曲線の 2 次微分値が 0 より小さい領域では、前記頂点を基準として約 ± 20 の範囲内でヒートフローが最も低い 2 点を結んだ線を指定し、逆に、2 次微分値が 0 より大きい領域では、前記範囲内でヒートフローが最も高い 2 点を結んだ線を指定した。このように測定された第 1 および第 2 ピークの面積から、下記式 1 の値を確認し、第 2 ピークの存在の有無を確認した。実施例 1 ないし 13 および比較例 1 に対して、このような式 1 の値および第 2 ピークの存在の有無を算出し、下記表 2 にまとめた。

20

【0115】

$$\text{式 1: } A_2 / (A_1 + A_2)$$

式中、A1 および A2 は、それぞれ第 1 および第 2 ピークの面積を示す。

【0116】

6) ハードセグメントの含有量の分析

実施例および比較例のハードセグメントの含有量 (モル分率) は、商用化された Time Domain NMR (TD NMR; Bruker Optics 社製、商品名 Minspec) を用いて算出した。まず、このような TD NMR 装置を用い、実施例および比較例の試料に対する Free Induction Decay (FID) を測定した。このように測定された FID は、時間と Intensity の関数で示される。そして、下記式 3 において、A、B、T2_{fast} および T2_{slow} の 4 つの定数値を変化させていき、FID 関数のグラフに最も近い関数式を導出し、これにより、各試料の A、B、T2_{fast} および T2_{slow} 値を決定した。

30

【0117】

ハードセグメントの場合、これより算出される T2 (spin-spin relaxation time) relaxation が速くなり、ソフトセグメントの場合、これより算出される T2 (spin-spin relaxation time) relaxation が遅くなることが知られている。したがって、前記決定された A、B、T2_{fast} および T2_{slow} 値のうち、小さい T2 値をハードセグメントの T2 値、つまり、T2_{fast} 値として決定し、より大きい T2 値をソフトセグメントの T2 値、つまり、T2_{slow} 値として決定した。これにより、A および B の定数と共に、ハードセグメントの含有量 (モル%) を算出した。実施例 2、3、7、12、13、比較例 1 および 2 に対して、このように算出されたハードセグメントの含有量を、表 1 にまとめた：

40

[式 3]

$$\text{Intensity} = A \times \text{EXP}(-\text{Time} / T_{2_{\text{fast}}}) + B \times \text{EXP}(-\text{Time} / T_{2_{\text{slow}}})$$

50

$1 / T_{2\text{slow}}$)

フィッティングによってA、B、 $T_{2\text{fast}}$ 、 $T_{2\text{slow}}$ 値決定

$$\text{Hard segment (mol\%)} = A / (A + B) \times 100$$

式中、IntensityとTimeは、FID分析結果から算出される値であり、 $T_{2\text{fast}}$ は、ハードセグメントに対する T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation値であり、 $T_{2\text{slow}}$ は、ソフトセグメントに対する T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation値である。また、AおよびBは、フィッティングによって決定される定数であって、それぞれハードセグメントおよびソフトセグメントの相対的割合として、各セグメントの含有量に比例する値を有する。

10

【0118】

7) 分子量および分子量分布 (Polydispersity index: PDI)

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC: Gel Permeation Chromatography) を用いて数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) を測定した後、重量平均分子量を数平均分子量で割って分子量分布を算出した。このような重量平均分子量および分子量分布の算出値を、下記表2にまとめた。

【0119】

8) -オレフィン系繰り返し単位の含有量の分析

実施例1ないし13、比較例1および2の共重合体の1-ヘキセンまたは1-オクテン繰り返し単位の含有量 (モル分率) を、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析した。より具体的には、約0.9 ppm近傍で示されるメチル基を定量して算出した。

20

【0120】

上述した方法で算出された各物性値を、下記表1および2にまとめて示した。

【表 1】

試料	1-ヘキセン (または1- オクテン)の 含有量 (モル%)	WAXD パターンの 第 1 ピーク		WAXD パ ターンの 第 2 ピーク	第 1 ピー ク/第 2 ピークの 面積比	結晶 化度 (%)	密度 (g/cm ³)	ハードセ グメント の含有量 (モル%)
		2θ (°)	FWHM	2θ (°)				
実施例 1	6.6	21.4	0.514	23.6	2.3	23	0.898	測定値 なし
実施例 2	9.9(0c)	21.5	0.505	23.7	2.4	23	0.886	50.8
実施例 3	10.6	21.5	0.509	23.7	2.3	22	0.885	47.5
実施例 4	11.4	21.3	0.522	23.7	2.6	21	0.883	測定値 なし
実施例 5	11.8	21.4	0.511	23.7	2.2	22	0.880	測定値 なし
実施例 6	11.8	21.5	0.498	23.7	2.5	19	0.876	測定値 なし
実施例 7	12.7	21.5	0.489	23.8	2.2	20	0.876	39.9
実施例 8	12.5	21.4	0.505	23.7	2.1	19	0.875	測定値 なし
実施例 9	13.0	21.4	0.510	23.7	2.5	20	0.875	測定値 なし
実施例 10	12.9	21.5	0.510	23.7	2.3	18	0.873	測定値 なし
実施例 11	14.1	21.5	0.503	23.7	2.4	18	0.869	測定値 なし
実施例 12	15.0	21.4	0.517	23.7	2.7	16	0.868	30.9
実施例 13	17.9	21.5	0.498	23.7	2.3	16	0.865	26.6
比較例 1	12.0(0c)	(ピーク なし)	(ピーク なし)	(ピーク なし)	-	-	0.873	-
比較例 2	16.3(0c)	21.5	0.341	23.8	4.5	20	0.866	30.8

10

20

30

40

* 0c は、 - オレフィンとして、1 - ヘキセンの代わりに、1 - オクテンを使用したことを表す；

* 実施例 1、4 ないし 6、8 ないし 11 に対しては、ハードセグメントの含有量に対する測定結果なし；

* 比較例 1 の場合、複数のブロックまたはセグメントが定義できないランダム共重合体であって、ハードセグメントの含有量の測定結果が導出できなかった。

【表 2】

試料	T _m (°C)	T _c (°C)	M _w	分子量分布	DSC パターンの分析	
					第 2 ピーク の存在の 有無	式 (A ₂ /(A ₁ + A ₂) の値
実施例 1	121	107.2	119200	2.89	no	0.00
実施例 2	118	103.5	138000	3.10	no	0.00
実施例 3	120	104.3	129400	2.98	no	0.00
実施例 4	122	105.4	107700	2.87	yes	0.15
実施例 5	122	105.3	101500	2.73	yes	0.12
実施例 6	121	104.6	96400	2.52	no	0.00
実施例 7	120	105.0	99800	3.20	yes	0.22
実施例 8	122	104.0	102600	2.60	yes	0.23
実施例 9	120	105.2	102200	2.74	yes	0.08
実施例 10	120	104.9	96800	2.70	yes	0.08
実施例 11	121	106.5	96700	2.82	yes	0.29
実施例 12	119	105.1	98200	2.68	yes	0.37
実施例 13	118	104.3	75200	3.20	no	0.00
比較例 1	56	59.0	99700	2.49	no	0.00
比較例 2	124	91.0	73000	2.62	測定値なし	

10

20

* 比較例 2 の場合、DSC パターンの分析に対する測定結果なし。

【0121】

前記表 1 および図 1 を参照すれば、実施例のブロック共重合体は、WAXD パターンにおいて、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ の 2 つでピークを示し、前記 (約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) / (約 $23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) で定義されるピーク面積比が約 3.0 以下の結晶特性を示すことが確認された。また、約 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークの FWHM (full width at half maximum) 値が約 0.45° 以上であり、約 10 ~ 30% の結晶化度を示すことが確認された。また、実施例のブロック共重合体は、DSC パターンにおいて、融点での第 1 ピークと、選択的に異なる温度での第 2 ピークが観察され、これら第 1 および第 2 ピークの面積比が 0 以上 1 未満の値を満たした。

30

【0122】

これに対し、比較例 1 のランダム共重合体は、共重合形態自体が実施例のブロック共重合体とは異なって複数のブロックまたはセグメントが定義できないだけでなく、WAXD パターンでピークが観察されず、前記のような結晶特性を全く示さないことが確認された。また、比較例 2 のブロック共重合体も、FWHM 値およびピーク面積比などが異なり、前記実施例のブロック共重合体とは異なる結晶特性を示すことが確認された。

40

【0123】

このような新規な結晶特性を示す実施例のブロック共重合体は、比較例 1 よりはるかに高く、比較例 2 に相応する高い融点および優れた耐熱性を示すことが確認された。また、実施例のブロック共重合体は、比較例 1 および 2 に比べて高い結晶化温度および大きい分子量分布を有することが確認された。これより、実施例のブロック共重合体は、溶融加工時に速い結晶化速度を示し、比較例 1 および 2 に比べて優れた加工性および製品成形性を示すことが確認された。

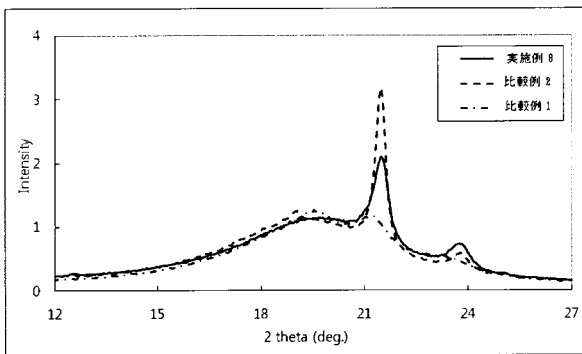
【0124】

また、実施例のブロック共重合体は、ハードセグメントおよびソフトセグメントが定義され、各セグメントを一定の含有量で含み、所定の含有量の α -オレフィンがブロック共重合されて一定水準の密度を有するものであって、エラストマーとしての優れた弾性を示

50

すことが確認された。

【 図 1 】



【手続補正書】

【提出日】平成27年5月22日(2015.5.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィンブロック共重合体であって、
80～95モル%のエチレン系繰り返し単位と、
5～20モル%の1-ヘキセンまたは1-オクテン繰り返し単位とを互いに異なるモル分率で含む複数のブロックまたはセグメントを含んでなり、
WAXD (Wide-angle X-ray diffraction) パターンにおいて、 $21.5 \pm 0.5^\circ$ および $23.7 \pm 0.5^\circ$ の2でピークを示し、
前記 ($21.5 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) / ($23.7 \pm 0.5^\circ$ でのピーク面積) で定義されるピーク面積比が2.1～2.7であり、
前記 $21.5 \pm 0.5^\circ$ で示されるピークのFWHM (full width at half maximum) 値が $0.489 \sim 0.55^\circ$ であり、
WAXDパターンにおいて、パターン面積に対する結晶性ピークの面積比から算出される結晶化度が16～23%であり、
DSCパターンにおいて、110～135の融点 (T_m) での第1ピークと、
選択的に第1ピークとは異なる温度での第2ピークとを示し、
前記第1ピークおよび前記第2ピークが、下記式1を満たすことを特徴とする、オレフィンブロック共重合体。

$$0 < A_2 / (A_1 + A_2) < 1 \quad [\text{式 1}]$$

[上記式中、 A_1 および A_2 は、それぞれ第1および第2ピークの面積を示す。]

【請求項2】

95～120の結晶化温度 (T_c) を有することを特徴とする、請求項1に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項3】

110～135の融点 (T_m) を有することを特徴とする、請求項1または2に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項4】

前記第2ピークが、40～105で示されることを特徴とする、請求項1に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項5】

第1モル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むハードセグメントと、
第1モル分率より高い第2モル分率の - オレフィン系繰り返し単位を含むソフトセグメントとを含んでなることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項6】

全体のブロック共重合体に含まれている - オレフィン系繰り返し単位のモル分率が、第1モル分率と、第2モル分率との間の値を有することを特徴とする、請求項5に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項7】

ハードセグメントの20～95モル%と、
ソフトセグメントの5～80モル%とを含んでなることを特徴とする、請求項5又は6に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項8】

前記ハードセグメントが、結晶化度、密度および融点の特性値のうちの1つ以上が前記ソフトセグメントより高いことを特徴とする、請求項5～7の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項9】

密度が $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする、請求項1～8の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項10】

重量平均分子量が $5,000 \sim 3,000,000$ であり、

分子量分布が2.5以上6以下であることを特徴とする、請求項1～9の何れか一項に記載のオレフィンブロック共重合体。

【請求項11】

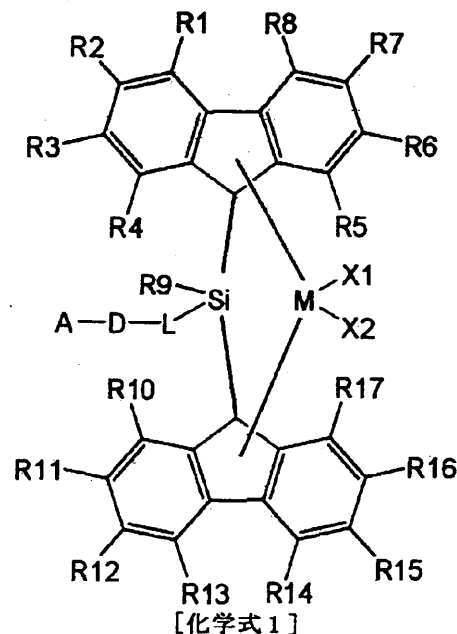
第4族遷移金属およびルイス塩基性官能基を有するメタロセン触媒と、及びルイス酸性元素および有機官能基を有する助触媒とを含む触媒組成物の存在下に、80～98モル%のエチレンまたはプロピレンと、残量の炭素数4～8の α -オレフィンとを含む単量体組成物を70～150℃で共重合することを含んでなり、

前記共重合温度下で、メタロセン触媒と助触媒との間に、ルイス塩基性官能基およびルイス酸性元素が酸-塩基結合をしている第1状態と、前記メタロセン触媒と助触媒との間に相互作用が生じない第2状態とが交替的に起こり、

前記第1状態では、メタロセン触媒の第4族遷移金属と助触媒の有機官能基とが相互作用して、

前記メタロセン触媒は下記化学式1のメタロセン化合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載のオレフィンブロック共重合体の製造方法。

【化1】



〔上記式中、

R1～R17は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキルアリール基、または $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基であり、

Lは、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖または分枝鎖アルキレン基であり、

Dは、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R)-$ であり、ここで、Rは、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、または $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基であり、

Aは、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$

C_0 のアリール基、 $C_7 - C_{20}$ のアルキルアリール基、 $C_7 - C_{20}$ のアリールアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルコキシアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のヘテロシクロアルキル基、または $C_5 - C_{20}$ のヘテロアリール基であり、

前記Dが $-N(R)-$ の時、Rは、Aと結合して窒素を含むヘテロ環、例えば、ピペリジニルまたはピロリジニルのような5～8各環のヘテロ環をなすことができ、

Mは、第4族遷移金属であり、

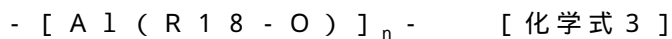
X1およびX2は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 - C_{20}$ のアリール基、ニトロ基、アミド基、 $C_1 - C_{20}$ のアルキルシリル基、 $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、または $C_0 - C_{20}$ のスルホネート基である。]

【請求項12】

- オレフィンが、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテンおよび1-オクテンからなる群より選択された1種以上であることを特徴とする、請求項11に記載のオレフィンブロック共重合体の製造方法。

【請求項13】

前記助触媒が、下記化学式3の化合物を含むことを特徴とする請求項11または12に記載のオレフィンブロック共重合体の製造方法。



〔上記式中、

R18は、互いに同一または異なっていてよく、それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数1～20の炭化水素であり、nは、2以上の整数である。]

フロントページの続き

- (72)発明者 リー、キ ソー
大韓民国テジョン、ユソン グ、グワンピョン ドン、テドク、テクノ、バリー、9、ダンジ、アパート、909-301
- (72)発明者 クウォン、ホン ヨン
大韓民国テジョン、ユソン グ、ドリョン ドン、エルジー、ケミストリー、パートナー、アパート、6-305
- (72)発明者 チョ、ミン ソク
大韓民国テジョン、ユソン グ、ボンミョン ドン、ドアン、6、ブロック、ヒューマンシア、602-1202
- (72)発明者 キム、ソン キャン
大韓民国テジョン、ソ グ、ネ ドン、カルム、モーニング、アパート、119-204
- (72)発明者 ホン、テ シク
大韓民国キョンギ ド、グンボ シ、ジェクン ドン、ホワソン、アパート、126-1203
- (72)発明者 リム、キャン チャン
大韓民国テジョン、ソ グ、ドゥンサン、2 ドン、939、マグノリア
- (72)発明者 ソーン、セ フィ
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、チョング、ナレ、アパート、102-801

Fターム(参考) 4J026 HA02 HA25 HA32 HA39 HB03 HB27 HB32 HB39 HB44 HB48
HE01
4J128 AA01 AB00 AC01 AC10 AC20 AC28 AD06 AD11 AD13 BA01A
BA01B BB01A BB01B BC25A BC25B EA01 EB02 EB09 EC02 FA02
GA01 GA06 GA08 GA18 GA19