

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009 年 7 月 23 日 (23.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/090949 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 55/00 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)Chiba (JP). 町田 修司 (MACHIDA, Shuji) [JP/JP]; 〒
2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/050348

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂ
ストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2009 年 1 月 14 日 (14.01.2009)

(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.

(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2008-006096 2008 年 1 月 15 日 (15.01.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興
産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo
(JP).(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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 学 (NO-
MURA, Manabu) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市
姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 菅野 進 (KANNO,
Susumu) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海
岸 1 番地 1 Chiba (JP). 油谷 亮 (ABURATANI, Ryo)
[JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(54) Title: ENGINEERING PLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING GRAFT COPOLYMER

(54) 発明の名称: グラフト共重合体を含有するエンジニアリングプラスチック系樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition comprising a resin component produced by blending a graft copolymer with an engineering plastic, wherein the graft copolymer meets the following requirements (a) to (e): (a) the rate of grafting is 1 to 150 mass%; (b) the weight average molecular weight of 500 to 400000 as measured by GPC; (c) the molecular weight distribution (Mw/Mn) is 1.5 to 4; (d) the main chain is a polymer chain which contains 1 to 100 mass% of a monomer unit having a functional group capable of interacting with the engineering plastic; and (e) the side chain is a homopolymer chain selected from α -olefins each having 3 to 28 carbon atoms, a copolymer chain composed of at least two members selected from α -olefins each having 3 to 28 carbon atoms, or a copolymer chain composed of an α -olefin unit having 3 to 28 carbon atoms and an ethylene unit and containing the ethylene unit at a ratio of 50 mass% or less, wherein the homopolymer or copolymer chain has a meso pentad fraction [mmmm] of 30 to 80 mol%.(57) 要約: グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物であつて、該グラフト共重合体が以下の (a) ~ (e) を満たすグラフト共重合体である樹脂組成物。(a) グラフト率が 1 ~ 150 質量% (b) GPC で測定した重量平均分子量が 500 ~ 400000 (c) 分子量分布 (Mw/Mn) が 1.5 ~ 4 (d) 主鎖が、エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を有する単量体単位を 1 ~ 100 質量% 含有する重合鎖 (e) 側鎖が、炭素数 3 ~ 28 の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合鎖若しくは二種以上の共重合鎖、またはエチレン単位が 50 質量% 以下である、炭素数 3 ~ 28 の α -オレフィン単位およびエチレン単位からなる共重合鎖であり、かつメソペンタッド分率 [mmmm] が 30 ~ 80 モル% の重合鎖

WO 2009/090949 A1

明 細 書

グラフト共重合体を含むエンジニアリングプラスチック系樹脂組成物 技術分野

[0001] 本発明はグラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物に関し、より詳しくは、特定の単量体単位を含む主鎖および特定のポリオレフィン連鎖である側鎖を有するグラフト共重合体と特定のエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート等のエンジニアリングプラスチックは耐熱性および機械物性に優れるが、成形加工性や衝撃強度に劣るという欠点を有する。一方、ポリオレフィン成形性に優れ、化学的に安定であるが、バリアー性等の機能に劣るという欠点を有する。

近年、ポリマーアロイ技術が発展し、エンジニアリングプラスチックとポリオレフィンの複合材等の材料開発が行われ、両者の欠点を補う試みがされている。当該複合材の開発においては相溶化成分の開発が重要であり、これまでにポリオレフィン系の変性ポリマーが開発され、相溶化成分として使用されている。

[0003] 例えば特許文献1は、ポリアミドと不相溶性ポリオレフィンとアルキルカルボキシル置換ポリオレフィン相溶化剤との熔融混合ブレンドを含むパイプ等であって、ポリアミドがポリオレフィンマトリックス中に分散されている不連続相として存在するパイプ等を開示し、効果として、ポリエチレンと比べて炭化水素の浸透に対する強化された抵抗性を有することが記載されている。

特許文献2は、カルボン酸基等を含む酸化されたオレフィンポリマー物質とエンジニアリング熱可塑性樹脂を含む組成物を開示し、良好なバリアー性を示すことが記載されている。

特許文献3は、ポリブチレンテレフタレート、オレフィン系エラストマー等、エポキシ化合物を含む樹脂組成物を開示し、耐ヒートショック性が向上することが記載されている。

特許文献4は、ポリエステル樹脂とエチレン・(メタ)アクリル酸アルキルエステル・(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン共重合体からなるポリエステル系ポリマーアロイを開示し、機械特性と成形加工性の改良されたポリエステル系ポリマーアロイが得られることが記載されている。

特許文献5は、熱可塑性ポリエステルと変性エチレン重合体からなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の製造方法を開示し、耐衝撃性や外観に優れる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が得られることが記載されている。

特許文献6は、ポリアミドと変性エチレン共重合体からなるポリアミド樹脂組成物の製造方法を開示し、耐衝撃性や外観に優れるポリアミド樹脂組成物が得られることが記載されている。

特許文献7は、熱可塑性ポリエステルマトリックス樹脂と特定のEPDMポリマーからなる熱可塑性組成物を開示し、衝撃性の改良された熱可塑性の成形用組成物が得られることが記載されている。

特許文献8は、飽和ポリエステル、変性オレフィン系エラストマーを含む飽和ポリエステル樹脂組成物を開示し、機械的強度及び成形品の外観が優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることが記載されている。

特許文献9は、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリプロピレン系樹脂を含む樹脂組成物を開示し、樹脂組成物の黒点の発生を減少させ、機械的強度に優れた樹脂組成物が提供されることが記載されている。

特許文献10は、ポリアミド類等の重縮合体において加工助剤や分散剤等としてポリオレフィンワックスを使用する方法を開示する。

[0004] 上記のように、これまでに様々な相溶化成分が開示されている。しかしながら、これらの相溶化成分は必ずしも満足いく性能を有するものではなく、相溶化剤としての性能不足や、流動性、耐衝撃性、機械物性、金型表面へのワックスのブリード性等において問題が生じていた。したがって、さらに優れた性能を有する相溶化成分およびこれを含む樹脂組成物の開発が望まれている。

[0005] 特許文献1: 特表2006-504828号公報

特許文献2: 特表2006-508214号公報

特許文献3:特開2005-290176号公報

特許文献4:特開2005-247970号公報

特許文献5:特開昭55-21430号公報

特許文献6:特開昭55-9662号公報

特許文献7:特開平2-160813号公報

特許文献8:特開平8-59970号公報

特許文献9:特開2001-302873号公報

特許文献10:特開2006-37103号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の相溶化成分は、ポリオレフィンを主鎖とし、変性剤が少量付加してなる側鎖を有するものや、変性剤が主鎖の末端に少量付加したものである。上記のように、このような構造の相溶化成分を使用した場合には性能面で問題があった。本発明はこのような状況でなされたもので、ポリオレフィン連鎖が十分に長く、かつエンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を主鎖に有するグラフト共重合体と特定のエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物であって、相溶化による物性向上、熔融流動性の向上による成形性改良および薄肉軽量化、射出成形時の離型性向上、押出成形性の改良を可能にする樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

なお、上記「エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を主鎖に有する」とは、主鎖が、当該官能基を有する単量体単位を含有する重合鎖であることを意味する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の単量体単位を含有する主鎖および特定のポリオレフィン連鎖である側鎖を有するグラフト共重合体と特定のエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物により上記目的が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は以下の樹脂組成物を提供するものである。

(1) グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物であって、該グラフト共重合体が以下の(a)～(e)を満たすグラフト共重合体である樹脂組成物。

(a) グラフト率が1～150質量%

(b) GPCで測定した重量平均分子量が500～400000

(c) 分子量分布(M_w/M_n)が1.5～4

(d) 主鎖が、エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を有する単量体単位を1～100質量%含有する重合鎖

(e) 側鎖が、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合鎖若しくは二種以上の共重合鎖、またはエチレン単位が50質量%以下である、炭素数3～28の α -オレフィン単位およびエチレン単位からなる共重合鎖であり、かつメソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%の重合鎖

(2) グラフト共重合体が、以下の(A)～(C)を満たす反応性ポリオレフィンと、グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体との共重合反応によって形成されたものである、上記1に記載の樹脂組成物、

(A) 一分子あたりの末端不飽和基量が0.5～1.0個

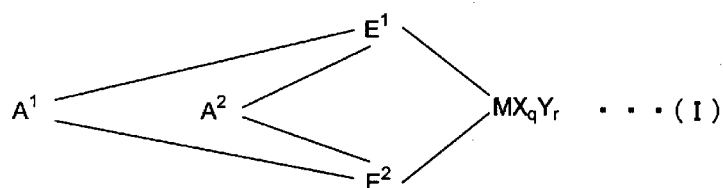
(B) メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%

(C) 炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合体若しくは二種以上の共重合体、またはエチレンが50質量%以下である、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種以上の単量体とエチレンの共重合体

(3) 反応性ポリオレフィンがメタロセン触媒によって製造されたものである、上記2に記載の樹脂組成物、

(4) メタロセン触媒が一般式(I)

[0008] [化1]



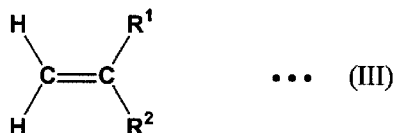
[0009] [式中、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィン基、炭化水素基及びケイ素含有基の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なってもよく、また、 E^1 及び E^2 のうちの少なくとも一つは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である。Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよい。 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で $[(Mの原子価)-2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される二架橋錯体である、上記3に記載の樹脂組成物、

(5) エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基が、エステル基、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、芳香環含有基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナート基から選ばれる官能基である、上記1に記載の樹脂組成物、

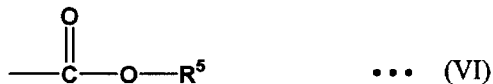
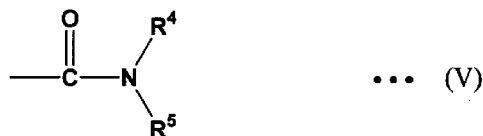
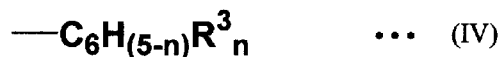
(6) グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体が、式(III)

[0010] [化2]



[0011] [式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～12の炭化水素基を示し、 R^2 は、(IV)式～(VII)式

[0012] [化3]



[0013] で表されるいずれかの基である。また、 R^3 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、または酸素原子、窒素原子および珪素原子のいずれかの原子を含む炭素数1～12の基を示し、 R^4 は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、またはエポキシ基、アミノ基、イソシアナート基、水酸基およびカルボキシル基のいずれかの基を有する炭素数1～12の基を示す。 n は0～5の整数である。]

で表される単量体の一種または二種以上である、上記1に記載の樹脂組成物、

(7) グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体が、[I]アクリル酸及びその誘導体、[II]メタアクリル酸類及びその誘導体、[III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン、[IV]スチレン及びその誘導体から選ばれる一種または二種以上である、上記1に記載の樹脂組成物、

(8) グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体が、下記A群から選択される一種以上と下記B群から選択される一種以上である、上記1に記載の樹脂組成物、
A群; [V]無水マレイン酸及びその置換体、[VI]マレイン酸及びそのエステル、[VII]マレイミド及びその置換体

B群; [I]アクリル酸及びその誘導体、[II]メタアクリル酸類及びその誘導体、[III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン、[IV]スチレン及びその誘導体、[VIII] α -オレフィン

(9) エンジニアリングプラスチックが、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、

ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、シンジオタクチックポリスチレン、およびポリフェニレンスルフィドから選ばれるものである、上記1に記載の樹脂組成物、

(10) 配合量が、グラフト共重合体1質量部に対して、エンジニアリングプラスチックが1～1000質量部である、上記1に記載の樹脂組成物、

(11) さらに、ポリオレフィンを含む樹脂組成物であって、配合量が、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、ポリオレフィン2～50質量部、グラフト共重合体0.005～20質量部である、上記1に記載の樹脂組成物、

(12) 上記1に記載の樹脂組成物を含むマスターバッチ、

(13) 上記1に記載の樹脂組成物を用いてなる成形体。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、ポリオレフィン連鎖が十分に長く、かつエンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を主鎖に有するグラフト共重合体と特定のエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物が得られる。上記グラフト共重合体は相溶化能が高く、少量の使用で優れた分散効果を得ることができ、ブリードを抑制することができる。また、反応性相溶化剤として使用可能であり、種々の用途において優れた相溶化能が発揮される。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明のグラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物は、特定の単量体単位を含有する主鎖および特定のポリオレフィン連鎖である側鎖を有するグラフト共重合体と特定のエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物である。上記グラフト共重合体は、特定の反応性ポリオレフィンを用いてグラフト共重合反応を行うことで得られる。

後述するように、本発明で使用されるグラフト共重合体の中にはエンジニアリングプラスチックと共有結合を形成するものがある。したがって、「グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物」とは、グラフト共重合体やエンジニアリングプラスチックを含む組成物を表すとともに、これらの反応生成物を含む組成物も表している。

また、本明細書において「反応性ポリオレフィン」とは、ラジカル開始剤により効率よ

くグラフト共重合体を生成させるポリオレフィンのことをいい、具体的には末端不飽和基を一分子あたり0.5個以上有するポリオレフィンのことを指す。

また、当該定義からわかるように、反応性ポリオレフィン中に含まれる全ての分子が末端不飽和基を有し、反応性を有するとは限らない。このためグラフト共重合反応終了時に未反応のポリオレフィンが存在することがあるが、末端不飽和基量の制御や精製過程により未反応のポリオレフィン量を低減化することができる。したがって、本明細書においては、グラフト共重合反応の生成物を「組成物」とは表現せず、「グラフト共重合体」と記載する。

[0016] [グラフト共重合体]

グラフト共重合体の主鎖は、エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基(本明細書において、「エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基」を「官能基I」と省略することがある。)を有する単量体単位を含有する。上記相互作用としては、直接反応して結合を形成するものと、空間を通して親和的に作用するものが挙げられる。直接反応して結合を形成する場合の具体例は共有結合の形成が挙げられ、空間を通して親和的に作用する場合の具体例は水素結合、静電的相互作用、芳香環等のスタッキング相互作用が挙げられる。また、本発明においてエンジニアリングプラスチックは、カルボキシル基、アミノ基、芳香環を有する基やアミド基を有するものが使用される。したがって、グラフト共重合体中の官能基Iとしては、エステル基、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、芳香環含有基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、およびイソシアナート基等が挙げられる。本発明においては、これらの相互作用によりグラフト共重合体のエンジニアリングプラスチックに対する親和性を向上させることができる。なお、これらの相互作用は一種を単独で利用してもよく、また二種以上を併用してもよい。

[0017] 上記の共有結合としては、グラフト共重合体の官能基Iとエンジニアリングプラスチック中の官能基(本明細書において、「エンジニアリングプラスチック中の官能基」を「官能基II」と省略することがある。)等との縮合反応やエステル交換反応が挙げられる。なお、官能基IIとしては、エンジニアリングプラスチック中の末端官能基や、変性処理をして得られた官能基を利用することができる。官能基IIが水酸基の場合には、官能

基IIはカルボキシル基、エポキシ基、イソシアナート基等が好ましく、官能基IIがエポキシ基の場合には、官能基Iはアミノ基、水酸基等が好ましく、官能基IIがアミノ基の場合には、官能基Iはカルボン酸無水物基、カルボキシル基が好ましく、官能基IIがイソシアナート基の場合には、官能基Iは活性水素を有する基が好ましく、特に水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基が好ましい。

[0018] 上記の水素結合の具体例としては、水酸基間、カルボキシル基間、カルボニル基－水酸基間、アミド基－水酸基間等で生じる相互作用が挙げられる。静電的相互作用としては、ハロゲン原子のような電気陰性度の高い原子やカルボニル基の酸素原子等の δ^- を有する原子とカルボニル基の炭素原子等の δ^+ を有する原子間の相互作用等が挙げられる。芳香環等のスタッキング相互作用としては、フェニル基間、フェニル基－フェニレン基間の相互作用等が挙げられる。

[0019] グラフト共重合体中の官能基Iを有する単量体単位量は、主鎖に対して1～100質量%である。1質量%未満では、グラフト重合体のエンジニアリングプラスチックに対する親和性を向上させる効果が得られにくい。上記単量体単位量は好ましくは、相互作用が空間を通して親和的に作用する場合には50～100質量%であり、より好ましくは70～100質量%である。また、相互作用が直接反応して結合を形成することで生じる場合は、好ましくは2～80質量%であり、より好ましくは3～70質量%である。

なお、この単量体単位量は、側鎖である反応性オレフィン単位を除いた量を基準とした割合である。後述するように、グラフト共重合体の主鎖の単量体単位の種類や量は、グラフト共重合体の製造時に用いる単量体の種類や量を変えることで制御することができる。

[0020] グラフト共重合体の側鎖は、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合鎖若しくは二種以上の共重合鎖、またはエチレン単位が50質量%以下である、炭素数3～28の α -オレフィン単位およびエチレン単位からなる共重合鎖である。

炭素数3～28の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-

ーヘプタデセン、1ーオクタデセン、1ーノナデセン及び1ーイコセンなどが挙げられる。

- [0021] グラフト共重合体の側鎖は、メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%の重合鎖である。上記メソペンタッド分率[mmmm]は、好ましくは30～75モル%、より好ましくは32～70モル%である。

メソペンタッド分率が30モル%を下回ると、耐熱性、機械物性が低下し、80モル%を超えると、成形加工性、衝撃強度が低下する。なお、グラフト共重合体の側鎖のメソペンタッド分率は、その製造時に用いた反応性ポリオレフィンの立体規則性から知ることができる。また、グラフト共重合体の反応性ポリオレフィンに由来するメチル基、メチン基、メチレン基の立体規則性を後述するNMR解析により決定することができる。さらに、グラフト共重合体を窒素雰囲気下、熱分解した後、側鎖を形成していた断片を集めてNMRを測定することによっても調べることができる。

- [0022] グラフト共重合体のグラフト率は、1～150質量%であり、好ましくは2～130質量%、より好ましくは5～100質量%である。グラフト率が1質量%未満であると、エンジニアリングプラスチックとの親和性が低下し、相溶化能が劣りやすく、150質量%を越えると、ポリオレフィンとの親和性が低下し、相溶化能が劣りやすい。

グラフト共重合体のグラフト率は、以下のようにして測定する。

溶媒によりグラフト共重合反応に関与しなかった主鎖を形成する単量体の重合物、可溶性の重合体成分を溶解除去した不溶のグラフト共重合体成分の質量(W2)と原料として用いた反応性ポリオレフィンの質量(W1)から以下のようにして算出する。

$$\text{グラフト率(質量\%)} = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

また、使用する溶媒は溶解条件下で、主鎖を形成する単量体からなる単独重合体または共重合体を溶解することが必要である。さらに使用する溶媒は反応性ポリオレフィンに対しては前述と同じ溶解条件下で、溶解性を示さないことが同時に必要である。溶解性を示さないとは1質量%以下の溶解量を示すことを言い、溶解するとは溶液の目視観察により不溶物が認められないことを言う。

- [0023] グラフト共重合体は、重量平均分子量が500～400000であり、好ましくは700～350000、より好ましくは1000～300000、最も好ましくは1500～250000である。重

量平均分子量が500未満では、相溶化性能は示すものの組成物物性を低下させ、400000を超えると、組成物の溶融成形性が低下する。

グラフト共重合体の分子量分布(M_w/M_n)は、1.5～4であり、好ましくは1.55～3、より好ましくは1.6～2.5である。分子量分布が1.5を下回るグラフト共重合体の製造は困難であり、また4を越えると、グラフト共重合体にばらつきが生じ、一定の相溶化性能が得られにくい。

なお、グラフト共重合体の重量平均分子量および分子量分布を求める場合においては、以下のようにゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法を用いることができる。

[0024] 分子量分布(M_w/M_n)は、GPC法により、下記の装置及び条件で、重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)測定することにより求めることができる。

GPC測定装置

検出器 : 液体クロマトグラフィー用RI検出器 ウォーターズ 150C

カラム : TOSO GMHHR-H(S)HT

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145°C

流速 : 1.0ml/分

試料濃度 : 0.3質量%

重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)はポリスチレン換算分子量を対応するポリマーの分子量に換算するため、Mark-Houwink-桜田の式の定数K及び α を用いてUniversal Calibration法により求めた。

具体的には、「サイズ排除クロマトグラフィー、森定雄著、P67～69、1992年、共立出版」に記載の方法によって決定した。

なお、K及び α は、「Polymer Handbook、John Wiley & Sons, Inc.」に記載されている。

また、新たに算出する絶対分子量に対する極限粘度の関係から定法によって決定することができる。

[0025] グラフト共重合体は、デカリン中、135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～2.5dl/gが好ましく、より好ましくは0.02～2.2、さらに好ましくは0.05～2.0である。

極限粘度 $[\eta]$ が0.01dl/g以上であると、樹脂相溶化などの機能が上昇し、2.5dl/g以下であると樹脂への分散性が向上し好ましい。

[0026] 更に、グラフト共重合体は、ゲル成分を含まないことが好ましい。ゲル成分の低減化は末端不飽和基量が高い反応性ポリオレフィンであって、両末端に不飽和基を有する分子を実質上含まない反応性ポリオレフィンを使用し、効率よくグラフト重合反応を行うことで達成される。

(ゲル成分の測定方法)

グラフト共重合体の主鎖成分、側鎖成分の両者を溶解する溶媒を用い、攪拌装置付きガラス製セパラブルフラスコのステンレス製400メッシュ(目開き0.034mm)の網でできた籠に、グラフト共重合体50mgを入れ、攪拌翼に固定する。

酸化防止剤(BHT)0.1質量%を含む溶媒を投入し、沸点下で4時間攪拌しながら溶解する。

溶解後、回収した籠を十分真空乾燥し、秤量により不溶部を求める。

不溶部として定義するゲル成分は以下の式で算出する。

$$[\text{メッシュ内残量(g)} / \text{仕込試料量(g)}] \times 100 (\text{単位: \%})$$

溶媒としては、パラキシレン、トルエンなどが挙げられる。

通常、上記式において、0～1.5質量%の範囲を持ってゲル成分を含まないと規定する。

[0027] [グラフト共重合体の製造方法]

グラフト共重合体は特定の反応性ポリオレフィンと主鎖を形成する単量体を重合させることで製造することができる。

[0028] (側鎖用反応性ポリオレフィン)

本発明で使用する反応性ポリオレフィン、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合体若しくは二種以上の共重合体、またはエチレンが50質量%以下である、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種以上の単量体とエ

チレンの共重合体であって、メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%であり、一分子あたりの末端不飽和基量が0.5～1.0個である反応性ポリオレフィンであることが好ましい。上記条件をみたすことで、本発明で使用するグラフト共重合体を製造することができる。

[0029] 上記メソペンタッド分率[mmmm]は、好ましくは30～75モル%、より好ましくは32～70モル%である。

[0030] ポリプロピレンを主成分とする重合体の場合、以下のようにして立体規則性を決定する。

上記メソペンタッド分率[mmmm]、後述するラセミペンタッド分率[rrrr]及びラセミメソラセミ分率[rmm]は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)などにより「Macromolecules, 6, 925(1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率及びラセミメソラセミ分率である。

メソペンタッド分率[mmmm]が大きくなると、立体規則性が高くなる。

なお、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)などにより「Macromolecules, 8, 687(1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行うことができる。

また、後述するメソトリアッド分率[mm]、ラセミトリアッド分率[rr]及びメソラセミ分率[mr]も上記方法により算出した。

[0031] 装置: 日本電子(株)製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法: プロトン完全デカップリング法

濃度: 220mg/ml

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶媒

温度: 130°C

パルス幅: 45°

パルス繰り返し時間: 4秒

積算: 10000回

[0032] <計算式>

$$M = (m / S) \times 100$$

$$R = (\gamma / S) \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S: 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P_{\beta\beta}$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P_{\alpha\beta}$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P_{\alpha\gamma}$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖: 20.7 ~ 20.3 ppm

m: メソペンタッド連鎖: 21.7 ~ 22.5 ppm

[0033] ポリブテンを主成分とする重合体の場合、以下のようにして立体規則性を決定する。

メソペンタッド分率 (mmmm) 及び異常挿入含有量 (1, 4挿入分率) は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717 (1984)」、J. Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)」及び V. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」で提案された方法に準拠して求めた。

すなわち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量を求めた。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、前述の装置及び条件にて行った。

立体規則性指数 $\{(mmmm) / (mmrr + rmmr)\}$ は、上記方法により、(mmmm)、(mmrr) 及び (rmmr) を測定した値から算出した。

また、ラセミトリアッド分率 (rr) も上記方法により算出できる。

1-ブテン単独及び共重合体は、立体規則性指数 $\{(mmmm) / (mmrr + rmmr)\}$ が 20 以下であり、好ましくは 18 以下、より好ましくは 15 以下である。

立体規則性指数が 20 を超えると、柔軟性の低下が起こる。

[0034] 炭素数 5 以上の α -オレフィンを主成分とする重合体の場合は、以下のようにして立体規則性を決定する。

この立体規則性指標値 M_2 は、T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama により

報告された「Macromolecules, 24, 2334(1991)」で提案された方法に準拠して求めた。

すなわち、 ^{13}C NMRスペクトルで、高級 α -オレフィンに由来する、側鎖 α 位の CH_2 炭素が立体規則性の違いを反映して分裂して観測されることを利用して M_2 を求めることができる。

この M_2 は本願発明においては、上記メソペンタッド分率[mmmm]に置き換えることができる。

この値が大きいほど、アイソタクティシティーが高いことを示す。

尚、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定装置、条件は上記と同じであり、以下のようにして立体規則性指標値 M_2 を求める。

混合溶媒に基づく大きな吸収ピークが、127～135ppmに6本見られる。このピークのうち、低磁場側から4本目のピーク値を131.1ppmとし、化学シフトの基準とする。

。

このとき側鎖 α 位の CH_2 炭素に基づく吸収ピークが34～37ppm付近に観測される。

。

このとき、以下の式を用いて M_2 (モル%)を求める。

$$M_2 = [(36.2 \sim 35.3 \text{ ppmの積分強度}) / (36.2 \sim 34.5 \text{ ppmの積分強度})] \times 100$$

[0035] 上記反応性ポリオレフィン、末端不飽和基を一分子当たり、0.5～1.0個、好ましくは0.6～1.0個、より好ましくは0.7～1.0個、より好ましくは0.8～1.0個、より好ましくは0.82～1.0個、さらに好ましくは0.85～1.0個、最も好ましくは0.90～1.0個有する。

末端不飽和基が0.5個以上では不飽和基の濃度が高く、グラフト共重合体の生成効率が上昇する。

末端不飽和基としては、ビニリデン基が好ましく、末端不飽和基に占めるビニリデン基は、通常、50～100モル%、好ましくは60～100モル%、より好ましくは70～100モル%、更に好ましくは80～100モル%である。

本発明に用いる反応性ポリオレフィン、一分子当たり2個以上の不飽和基を有す

る成分、例えば両末端に不飽和基を含有するような成分を実質的に含有しないものである。

一分子当たり2個以上の不飽和基を有する成分は、所謂架橋剤として作用するため、グラフト重合時に架橋構造(H型)を形成し、ゲル成分が副生するため好ましくない。

従って、熱分解によって製造された不飽和ポリプロピレンなどは使用することができない。

[0036] 上記末端不飽和基の測定は、一般的には、赤外線吸収スペクトル法、核磁気共鳴スペクトル法、臭素化法などが用いられ、何れの方法によっても測定することができる。

赤外線吸収スペクトル法は、「新版 高分子分析ハンドブック、日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編」に記載された方法に準拠して行うことができる。

それによれば、赤外線吸収スペクトル法による末端不飽和基の定量方法においては、ビニル基、ビニリデン基、トランス(ビニレン)基などの不飽和基は、それぞれ、赤外線吸収スペクトルの 910cm^{-1} 、 888cm^{-1} 、 963cm^{-1} の吸収から定量することができる。

また、核磁気共鳴スペクトル法によるビニリデン不飽和基の定量は、次のようにして行う。

末端不飽和基がビニリデン基である場合の個数は、常法に従った ^1H -NMRの測定により求められる。

^1H -NMR測定から得られた δ 4.8~4.6(2H)に出現するビニリデン基に基づいて、定法によりビニリデン基の含有量(C)(モル%)を算出する。

更に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)より求めた数平均分子量(M_n)とモノマー分子量(M)から、次式によって一分子当たりのビニリデン基の個数を算出する。

$$\text{一分子当たりの末端ビニリデン基(個)} = (M_n / M) \times (C / 100)$$

また、核磁気共鳴スペクトル法による方法の例としては、末端基の定量に基づく方法がある。具体的には ^1H -NMRと ^{13}C -NMRで重合反応により、生じた末端基とそ

の存在量を測定し、全末端基量に対する末端ビニリデン基の存在割合から一分子当たりの末端ビニリデン基数を算出する方法である。

プロピレン重合体の場合を例示する。

(^1H -NMRによる不飽和末端量の分析)

プロピレン重合体には〔2〕ビニリデン基のメチレン基(4.8～4.6ppm)、〔1〕ビニル基のメチレン基(5.10～4.90ppm)が観測される。全プロピレン重合体に対する割合は次式で計算できる。また、〔3〕はプロピレン連鎖(0.6～2.3ppm)のメチン、メチレン、メチル基に相当するピーク強度に対応する。

$$\text{末端ビニリデン基量(A)} = ([2]/2) / [([3] + 4 \times [1] / 2 + 3 \times [2] / 2) / 6] \times 100$$

単位: mol%

$$\text{末端ビニル基量(B)} = ([1]/2) / [([3] + 4 \times [1] / 2 + 3 \times [2] / 2) / 6] \times 100$$

単位: mol%

(^{13}C -NMRによる末端分率の分析)

本願プロピレン重合体は〔5〕n-プロピル末端の末端メチル基(14.5ppm付近)、〔6〕n-ブチル末端の末端メチル基(14.0ppm付近)、〔4〕iso-ブチル末端のメチン基(25.9ppm付近)、〔7〕ビニリデン末端のメチレン基(111.7ppm付近)が観察される。 ^{13}C -NMRでの末端ビニル基量のピーク強度は ^1H -NMRスペクトルで求めた(A)(B)を用いて以下のようにして算出した。

$$^{13}\text{C-NMRの末端ビニル基量ピーク強度} = (B) / (A) \times [7]$$

ここで末端基の全濃度(T)は以下のように表わされる。

$$T = (B) / (A) \times [7] + [4] + [5] + [6] + [7]$$

従って、各末端の割合は

$$(C) \text{ 末端ビニリデン基} = [7] / T \times 100 \quad \text{単位: mol\%}$$

$$(D) \text{ 末端ビニル基} = (B) / (A) \times [7] \times 100$$

$$(E) \text{ n-プロピル末端} = [5] / T \times 100$$

$$(F) \text{ n-ブチル末端} = [6] / T \times 100$$

$$(G) \text{ iso-ブチル末端} = [4] / T \times 100$$

となる。

一分子当たりの末端ビニリデン基の個数は $2 \times (C) / 100$ 単位: 個/分子となる。

[0037] 上記反応性ポリオレフィン、分子量分布(Mw/Mn)が、好ましくは4以下、より好ましくは3.5以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下である。

分子量分布は狭いほど好ましく、これは、本発明で使用するグラフト共重合体において、反応性ポリオレフィンが連鎖を形成するため、側鎖長(連鎖長)にばらつきが少なく、構造が制御されたグラフト共重合体が生成するからである。なお、分子量分布の測定は上述のグラフト共重合体の製造で説明した方法を利用することができる。

[0038] 上記反応性ポリオレフィン、デカリン中、135°Cにおいて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~2.5dl/g、好ましくは0.05~2.5、より好ましくは0.05~2.0、更に好ましくは0.1~2.0、最も好ましく0.15~1.8dl/gである。

極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、グラフト共重合体のポリオレフィン側鎖長(連鎖長)が十分であり、相溶化などの機能を十分に発揮する。また、グラフト重合の際、末端不飽和基の濃度が高いためラジカル重合性が上昇する。

[0039] 極限粘度 $[\eta]$ は、135°Cのデカリン中、ウベローデ型粘度計で還元粘度(η_{sp}/c)を測定し、下記一般式(ハギンスの式)を用いて算出する。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K[\eta]^2 c$$

η_{sp}/c (dl/g): 還元粘度

$[\eta]$ (dl/g): 極限粘度

c (g/dl): ポリマー濃度

$K=0.35$ (ハギンス定数)

[0040] 反応性ポリオレフィンは、下記の式を満たすことが好ましい。

ラセミメソラセミメソ分率[rmrm] > 2.5モル%

上記反応性ポリオレフィンのラセミメソラセミメソ分率[rmrm]が2.5モル%を超えると、ランダム性が増加し、透明性が更に向上する。

[0041] 反応性ポリオレフィンは、示差走査型熱量計(DSC)で観測される融点(T_m 、単位: °C)と[mmmm]とが下記の間関係を満たすことが好ましい。

$$1.76[\text{mmmm}] - 25.0 \leq T_m \leq 1.76[\text{mmmm}] + 5.0$$

示差走査型熱量計(DSC)で観測される融点(T_m 、単位:°C)と[mmmm]との上記関係式は、反応性ポリオレフィンのメソペンタッド分率の均一性を表すものである。

反応性ポリオレフィンの立体規則性の均一性が高い場合、すなわち、立体規則性分布が狭い場合は、グラフト共重合体の側鎖の均一性が高いことを示し、ポリプロピレン系樹脂などとの相溶性が上昇する。メソペンタッド分率の高いものと低いものが混在した場合やブロック結合した場合、すなわち、立体規則性分布が広い場合は、ポリプロピレン系樹脂などへの相溶性が低下し、好ましくない。上記[mmmm]は、平均値として測定されるものであり、立体規則性分布が広い場合と狭い場合とでは明確に区別することはできないが、上記のように融点(T_m)との関係を特定範囲に限定することによって、好ましい均一性の高い反応性のプロピレン系共重合体を規定することができる。

融点(T_m)が $(1.76[\text{mmmm}] + 5.0)$ を超える場合は、部分的に高い立体規則性部位と、立体規則性を持たない部位が存在することを示す。

また、融点(T_m)が $(1.76[\text{mmmm}] - 25.0)$ に達しない場合、耐熱性が十分ではないおそれがある。

上記観点から、好ましくは

$$1.76[\text{mmmm}] - 20.0 \leq T_m \leq 1.76[\text{mmmm}] + 3.0$$

より好ましくは

$$1.76[\text{mmmm}] - 15.0 \leq T_m \leq 1.76[\text{mmmm}] + 2.0$$

である。

上記融点(T_m)は、DSC測定により求める。

試料10mgを窒素雰囲気下、320°C/分で25°Cから220°Cに昇温し、220°Cで5分間保持した後、320°C/分で25°Cまで降温し、25°Cで50分間保持した。そして、10°C/分で25°Cから220°Cまで昇温した。この昇温過程で検出される融解熱吸収カーブの最も高温側に観測される吸熱ピークのピークトップを融点(T_m)とした。

[0042] 反応性ポリオレフィン、更に、下記の規定を満たすことが好ましい。

$$[\text{rrrr}] / (1 - [\text{mmmm}]) \leq 0.1$$

上記関係を満足すると、べたつきが抑制される。

$$[\text{mm}] \times [\text{rr}] / [\text{mr}]^2 \leq 2.0$$

上記 $[\text{mm}] \times [\text{rr}] / [\text{mr}]^2$ の値が2.0以下であると、透明性の低下が抑制され、柔軟性と弾性回復率のバランスが良好となる。 $[\text{mm}] \times [\text{rr}] / [\text{mr}]^2$ は、好ましくは1.8～0.5、より好ましくは1.5～0.5の範囲である。

$20 \leq$ 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25) ≤ 100 (質量%)

上記昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する反応性ポリオレフィンの成分量(W25)は、好ましくは30～100質量%、より好ましくは50～100質量%である。

W25は、反応性ポリオレフィンが軟質であるか否かを表す指標であり、この値が小さくなると、弾性率の高い成分が多くなったり、メソペンタッド分率[mmmm]の不均一さが広がる。

上記反応性ポリオレフィンにおいては、W25が20質量%以上であると、柔軟性が保たれる。

なお、W25とは、以下のような操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREF(昇温溶出分別)のカラム温度25℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量(質量%)である。

[0043] (1) 操作法

試料溶液を温度135℃に調節したTREFカラムに導入し、次いで降温速度5℃/時間にて徐々に0℃まで降温し、30分間ホールドし、試料を充填剤表面に結晶化させる。

その後、昇温速度40℃/時間にてカラムを135℃まで昇温し、溶出曲線を得る。

(2) 装置構成

TREFカラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム(4.6φ×150mm)

フローセル : GLサイエンス社製 光路長1mm KBrセル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ

バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL554オープン(高温型)

TREFオープン: GLサイエンス社製

二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100温調器
検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器 FOXBORO社製 MIRA
N 1A CVF
10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ
ループ : バルコ社製 500 μ lループ

(3)測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン
試料濃度 : 7.5g/L
注入量 : 500 μ l
ポンプ流量 : 2.0ml/分
検出波数 : 3.41 μ m
カラム充填剤 : クロモソルブP(30~60メッシュ)
カラム温度分布 : $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内

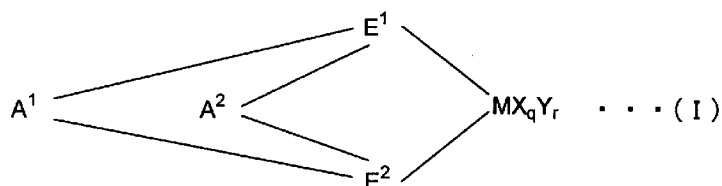
[0044] 本発明の反応性ポリオレフィン、メタロセン触媒により製造されるものが好ましい。
メタロセン触媒としては、(A)シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基などを有する周期律表第3~10の金属元素からなる遷移金属化合物と(B)遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含む触媒であって、末端不飽和基を生成することのできる触媒が挙げられる。

遷移金属化合物としては、ジルコノセンクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドなどのビスシクロペンタジエニル配位子からなる化合物、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス-[2-メチル-4-フェニルインデニル]ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス-[2-メチル-4,5-ベンゾインデニル]ジルコニウムジクロリドなどの架橋インデニル配位子からなる化合物、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタニウム、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリクロルチタニウムなどのモノシクロペンタジエニル配位子からなる化合物、ジクロロ[ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4-ジメチル-4H-1-アズレニル)]ハフニウム、ジクロロ[ジメチルゲルミレン(シクロペンタジエニル)]

(2, 4-ジメチル-4H-1-アズレニル)]ハフニウム、ジクロロ[ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)(2, 4-ジメチル-4H-1-アズレニル)]ハフニウムなどのアズレニウム配位子からなる化合物が挙げられる。

[0045] 更に、下記一般式(I)で表される二重架橋遷移金属化合物が挙げられる。

[0046] [化4]



[0047] 上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられる。

これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適であり、末端ビニリデン基の収率及び触媒活性の点から、ジルコニウムが最も好適である。

E¹及びE²はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基(—N<), ホスフィン基(—P<), 炭化水素基[>CR—, >C<]及びケイ素含有基[>SiR—, >Si<](但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。E¹及びE²は互いに同一でも異なってもよい。

このE¹及びE²としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましく、E¹及びE²のうちの少なくとも一つは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である。

Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。

このXの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～

20のアルコキシ基, 炭素数6~20のアリールオキシ基, 炭素数1~20のアミド基, 炭素数1~20のケイ素含有基, 炭素数1~20のホスフィド基, 炭素数1~20のスルフィド基, 炭素数1~20のアシル基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭素数1~20の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基;ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基;ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基;フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基などのアリール基などが挙げられる。

なかでもメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やフェニル基などのアリール基が好ましい。

[0048] 炭素数1~20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などが挙げられる。

炭素数6~20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基などが挙げられる。

炭素数1~20のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基などのアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基などのアルケニルアミド基;ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基などのアリールアルキルアミド基;ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基などのアリールアミド基が挙げられる。

炭素数1~20のケイ素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基などのモノ炭化水素置換シリル基;ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基などのジ炭化水素置換シリル基;トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘ

キシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などのトリ炭化水素置換シリル基;トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基;トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基;トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

なかでも、トリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基などが好ましい。

[0049] 炭素数1～20のホスフィド基としては、ジメチルホスフィド基、ジエチルホスフィド基、ジプロピルホスフィド基、ジブチルホスフィド基、ジヘキシルホスフィド基、ジシクロヘキシルホスフィド基、ジオクチルホスフィド基などのジアルキルホスフィド基;ジベンジルホスフィド基、ジフェニルホスフィド基、ジナフチルホスフィド基などのジアリールホスフィド基が挙げられる。

[0050] 炭素数1～20のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基などのアルキルスルフィド基;ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキセニルスルフィド基などのアルケニルスルフィド基;ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基などのアリールアルキルスルフィド基;フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基などのアリールスルフィド基が挙げられる。

炭素数1～20のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、テアロイル基、オレオイル基などのアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基などのアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸などのジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基などが挙げられる。

[0051] 一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYやE¹、E²又はXと架橋していてもよい。

このYのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

アミン類としては、炭素数1～20のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミンなどのアルキルアミン；ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミンなどのアルケニルアミン；フェニルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミンなどのアリールアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミンなどのアリールアミンが挙げられる。

[0052] エーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテルなどの脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチル-n-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-n-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテルなどの芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環式エーテル化合物が挙げられる。

[0053] ホスフィン類としては、炭素数1～20のホスフィンが挙げられる。

具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィンなどのモノ炭

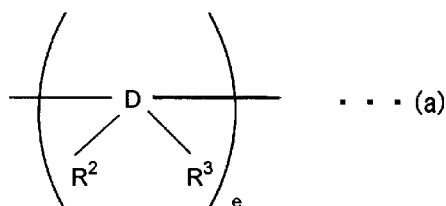
化水素置換ホスフィン;ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィンなどのジ炭化水素置換ホスフィン;トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのトリ炭化水素置換ホスフィンなどのアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィンなどのモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが2個置換したジアルケニルホスフィン;ホスフィンの水素原子をアルケニルが3個置換したトリアルケニルホスフィン;ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィンなどのアリールアルキルホスフィン;ホスフィンの水素原子をアリール又はアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィン又はアリールジアルキルホスフィン;フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン;ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ(アルキルアリール)ホスフィン;ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ(アルキルアリール)ホスフィンなどのアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテル類としては、上記のスルフィドが挙げられる。

- [0054] 次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。 q は1～5の整数で $[(Mの原子価)-2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。

このような架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。

このような架橋基としては、例えば一般式(a)

[0055] [化5]



[0056] (Dは周期律表第14族元素であり、例えば炭素、ケイ素、ゲルマニウム及びスズが挙げられる。R²及びR³はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

[0057] で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基(CH₂=C=), ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

[0058] 一般式(I)で表される二重架橋遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-エチレン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-メチレン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メ

チルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド,

[0059] (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド,

[0060] (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-エチルシクロ

ペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
 リド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-イソプロ
 ピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジ
 ルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチ
 ル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペン
 タジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリ
 デン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニル
 シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチ
 レン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシク
 ロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレ
 ン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロ
 ピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'
 -エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n
 -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2
 , 1'-エチレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-
 フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2
 , 1'-メチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エ
 チルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド,

- [0061] (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペ
 ンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
 クロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシ
 クロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
 ムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-フェニル
 シクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
 ムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-イソプロピルシク
 ロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
 ムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-イソプロ
 ピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジ

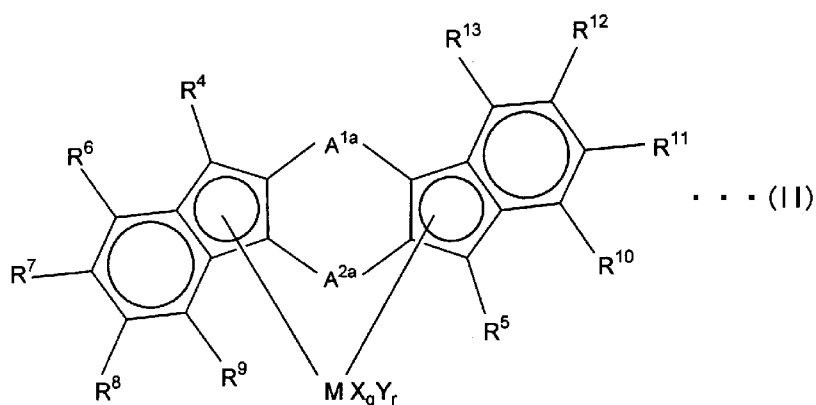
ルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)(3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したもの、及び後述する一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

また、他の族の金属元素の類似化合物であってもよい。

好ましくは周期律表第4族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)で表される化合物が好ましい。

[0062] [化6]



[0063] 上記一般式(II)において、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示し、 A^{1a} 及び A^{2a} は、それぞれ上記一般式(I)における一般式(a)で表される架橋基を示し、 CH_2 , $C(H)CH_2$, $(CH_2)_3C$, $(CH_2)_3C(CH_2)_3C$, $(CH_2)_3Si$ 及び $(C_6H_5)_2Si$ が好ましい。

A^{1a} 及び A^{2a} は、互いに同一でも異なってもよい。

$R^4 \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基又はヘテロ原子含有基を示す。

ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基及びケイ素含有基としては、上記一般式(I)において説明したものと同様のものが挙げられる。

炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基としては、p-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロ)フェニル基、フルオロブチル基などが挙げられる。

ヘテロ原子含有基としては、炭素数1～20のヘテロ原子含有基が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの窒素含有基；フェニルスルフィド基、メチルスルフィド基などの硫黄含有基；ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などの燐含有基；メキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素含有基などが挙げられる。

なかでも、 R^4 及び R^5 としてはハロゲン、酸素、ケイ素などのヘテロ原子を含有する基が、重合活性が高く好ましい。

$R^6 \sim R^{13}$ としては、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。

X及びYは一般式(I)と同じである。qは1～5の整数で[(Mの原子価) - 2]を示し、rは0～3の整数を示す。

[0064] 上記一般式(II)で表される二重架橋遷移金属化合物のうち、両方のインデニル基が同一である場合、周期律表第4族の遷移金属化合物としては、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(4-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(4, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)

ン) (2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-エトキシエチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

[0065] (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メトキシメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-メトキシエチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-フェニルメチルシリレン) (2, 1'-フェニルメチルシリレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-フェニルメチルシリレン) (2, 1'-フェニルメチルシリレン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン)ビス(3-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン)ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン)ビス(3-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

[0066] (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン

) (2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン)ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

また、第4族以外の他の族の金属元素の類似化合物であってもよい。

好ましくは周期律表第4族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

[0067] 一方、上記一般式(II)で表される二重架橋遷移金属化合物のうち、 R^5 が水素原子で、 R^4 が水素原子でない場合、周期律表第4族の遷移金属化合物としては、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-ベンジルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-ネオペンチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-フェネチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) (インデニル) (3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) (インデニル) (3-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) (インデニル) (3-ベンジルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) (インデニル) (3-ネオペンチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)

(インデニル) (3-フェネチルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

また、第4族以外の他の族の金属元素の類似化合物であってもよい。

好ましくは周期律表第4族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

[0068] 本発明で用いる触媒を構成する(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、比較的分子量の高純度末端不飽和オレフィン系重合体が得られる点、及び触媒高活性の点でボレート化合物が好ましい。

ボレート化合物としては、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニルホウ酸メチルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリメチルアニリニウム、

[0069] テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸

ウ酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチル(4-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニルホウ酸フェロセニウム, テトラフェニルホウ酸銀, テトラフェニルホウ酸トリチル, テトラフェニルホウ酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルカルベニウム, テトラキス(パーフルオロフェニル)ホウ酸メチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸銀, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリチル, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸リチウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ナトリウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラフルオロホウ酸銀などを挙げることができる。これらは一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。後述する水素と遷移金属化合物とのモル比(水素/遷移金属化合物)が0である場合、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルカルベニウム及びテトラキス(パーフルオロフェニル)ホウ酸メチルアニリニウムなどが好ましい。

[0070] 本発明の製造方法で用いる触媒は、上記(A)成分と(B)成分との組み合わせでもよく、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及びエチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうち、本発明においては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム及びトリノルマルオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム及びトリノルマルオクチルアルミニウムがより好ましい。

[0071] (A)成分の使用量は、通常 $0.1 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ モル/L、好ましくは $0.15 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ モル/L、より好ましくは $0.2 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-5}$ モル/L、特に好ましくは $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ モル/Lである。

(A)成分の使用量が 0.1×10^{-6} モル/L以上であると、触媒活性が十分に発現され、 1.5×10^{-5} モル/L以下であると、重合熱を容易に除去することができる。

(A)成分と(B)成分との使用割合(A)/(B)は、モル比で好ましくは $10/1 \sim 1/100$ 、より好ましくは $2/1 \sim 1/10$ である。

(A)/(B)が $10/1 \sim 1/100$ の範囲にあると、触媒としての効果が得られると共に、単位質量ポリマー当たりの触媒コストを抑えることができる。

また、目的とする反応性ポリオレフィン中にホウ素が多量に存在するおそれがない。

(A)成分と(C)成分との使用割合(A)/(C)は、モル比で好ましくは $1/1 \sim 1/10000$ 、より好ましくは $1/5 \sim 1/2000$ 、さらに好ましくは $1/10 \sim 1/1000$ である。

(C)成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができる。(A)/(C)が $1/1 \sim 1/10000$ の範囲にあると、(C)成分の添加効果と経済性のバランスが良好であり、また、目的とする反応性ポリオレフィン中にアルミニウムが多量に存在するおそれがない。

本発明の製造方法においては、上述した(A)成分及び(B)成分、あるいは(A)成分、(B)成分及び(C)成分を用いて予備接触を行うこともできる。

予備接触は、(A)成分に、例えば(B)成分を接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

このような予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(B)成分の使用割合の

低減など、触媒コストの低減に効果的である。

[0072] 本発明の反応性ポリオレフィンは、上記触媒残渣が少ないものが好ましい。

特に、遷移金属の含有量が5質量ppm以下、アルミニウムの含有量が300質量ppm以下、ホウ素の含有量が5質量ppm以下のものである。

遷移金属としては、チタン、ジルコニウム及びハフニウムなどが挙げられ、これらの合計量が5質量ppm以下である。

アルミニウムの含有量は、好ましくは280質量ppm以下である。

これらの金属成分は、ICP(高周波誘導結合プラズマ分光分析)測定装置により測定することができる。

触媒残渣が少ない反応性ポリオレフィンを用いると、得られるグラフト共重合体が高純度であり、好ましい。

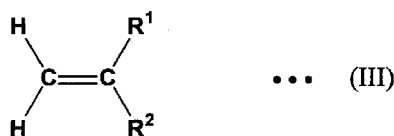
[0073] (主鎖用単量体)

本発明で使用するグラフト共重合体の主鎖は、エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を有する単量体単位を1～100質量%含有する。当該主鎖は、上記官能基を含有する単量体を用いて重合反応を行うことで形成することができる。

[0074] 一般に官能基を有する単量体は、その官能基の存在により反応性が大きく異なる。したがって、本発明において所望の性質、長さを有する主鎖のグラフト共重合体を製造するためには適切な単量体または単量体の組み合わせを用いることが好ましく、例えばマレイン酸等の二塩基酸化合物を単量体として使用する場合は、以下のように特定の組み合わせで使用する事が好ましい。

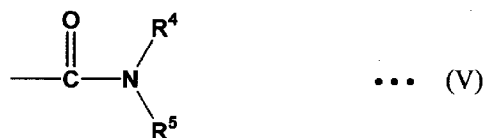
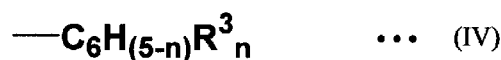
[0075] 二塩基酸化合物を使用しない場合は式(III)

[0076] [化7]



[0077] [式中、R¹は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～12の炭化水素基を示す。炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アリールアルキル基が挙げられる。R²は、式(IV)～式(VII)

[0078] [化8]



[0079] で表されるいずれかの基である。また、 R^3 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、または酸素原子、窒素原子および珪素原子のいずれかの原子を含む炭素数1～12の基を示し、 R^4 は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、またはエポキシ基、アミノ基、イソシアナート基、水酸基およびカルボキシル基のいずれかの基を有する炭素数1～12の基を示す。 n は0～5の整数である。]

で表される単量体が好ましい。

なお、これらの一種または二種以上を用いて重合することができる。

[0080] 特に、エンジニアリングプラスチックと共有結合を形成することができることから、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナート基およびカルボキシル基のいずれかの官能基を有する単量体が好ましい。

[0081] 単量体の具体例としては、以下の化合物[I]～[IV]が挙げられる。

[0082] [I]アクリル酸及びその誘導体

(1)アクリル酸

(2)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ノルマルオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類;ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアクリレート、ポリ(エチレングリコール- n -テトラメチレングリコール)モノアクリレート、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレー

トなどの分子量30000以下の長鎖ポリアルキレン型グリコール類

(3) アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウムなどのアクリル酸と典型金属元素からなるアクリル酸金属塩

(4) エステル残基に酸素、窒素、硫黄、珪素原子を含むアクリル酸エステル類、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルイソシアナート、メタクリロイルオキシエチルイソシアナート、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(2-メタクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの官能基を有するアクリル酸エステル類; ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアクリレート、ポリ(エチレングリコール- n -テトラメチレングリコール)モノアクリレート、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレートなどの水酸基を有する分子量30000以下の長鎖ポリアルキレングリコール類; 水酸基を含むアクリル酸エステルと多価イソシアネート化合物の混合物、たとえば、水酸基を含むアクリル酸エステルとしてアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、多価イソシアネート化合物として、フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート

(5) アクリルアミド

(6) 置換基に酸素、窒素、硫黄、珪素原子を含むN-置換アクリルアミド、例えば、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N, N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)-アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのN-置換アクリルアミド

(7) アクリロニトリル

[0083] [II]メタアクリル酸及びアクリル酸の α -アルキル置換体(以下、これらを合わせて「メタアクリル酸類」と省略する場合がある。)、並びにそれらの誘導体

上記[I]の単量体の α 位にメチル基などのアルキル基(好ましくは、炭素数6以下のアルキル基)を有する単量体

[0084] [III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソラク酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ウンデカン酸ビニル、パルミチン酸ビニルなどのビニルエステル及びその誘導体;トリメトキシビニルシランやトリエトキシビニルシランなどのアルコキシビニルシラン

[0085] [IV]スチレン、更には、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-プロピルスチレン、*p*-イソプロピルスチレン、*p*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*o*-プロピルスチレン、*o*-イソプロピルスチレン、*m*-メチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*m*-イソプロピルスチレン、*m*-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレンなどのアルキルスチレン類;*p*-メトキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレンなどのアルコキシスチレン類;*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*o*-ブロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン類;トリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸などのスチレン及びその誘導体

[0086] 上記化合物の中で、エンジニアリングプラスチックと共有結合を形成することができることから、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナート基およびカルボキシル基のいずれかの官能基を有する単量体が好ましい。

[0087] 好ましい単量体及び好ましい単量体の組合せとしては以下のものが挙げられる。

[I]アクリル酸及びその誘導体としては、上記の化合物が全て好ましく、特に、アクリル酸金属塩を除く全ての化合物が好ましい。

[II]メタアクリル酸類及びその誘導体のみでもグラフト重合は可能であるが、[I]アクリル酸及びその誘導体/[II]メタアクリル酸類及びその誘導体を組合せることにより、

[II]メタアクリル酸類及びその誘導体のグラフト重合量が上昇し好ましい。

特に、アクリル酸、アクリル酸エステル類とメタアクリル酸、メタアクリル酸エステル類の組合せが好ましい。

[I]アクリル酸及びその誘導体/[II]メタアクリル酸類及びその誘導体の好ましいモル比は、[I]/[II] (モル比)が0.1~2、好ましくは0.2~1.5、より好ましくは0.3~1.2、更に好ましくは0.5~1.0の範囲の範囲である。

[I]/[II] (モル比)が0.1以上であると、[II]メタアクリル酸類及びその誘導体のグラフト重合量が上昇し、2以下であるとグラフト重合に関与しない[I]アクリル酸及びその誘導体/[II]メタアクリル酸類及びその誘導体からなる共重合体が副生しないため好ましい。

また、スチレン及びその誘導体のみでもグラフト重合は可能であるが、[I]アクリル酸及びその誘導体/[VI]スチレン及びその誘導体を組み合わせることにより、スチレン及びその誘導体のグラフト重合量が上昇し好ましい。

特に、アクリル酸、アクリル酸エステル類とスチレン及びその誘導体の組合せが好ましい。

[I]アクリル酸及びその誘導体/[VI]スチレン及びその誘導体の好ましいモル比は、[I]/[VI] (モル比)が0.1~2、好ましくは0.2~1.5、より好ましくは0.3~1.2、更に好ましくは0.5~1.0の範囲の範囲である。

[I]/[VI] (モル比)が0.1以上であると[VI]スチレン及びその誘導体のグラフト重合量が上昇し、2以下であるとグラフト重合に関与しない[I]アクリル酸誘導体及びその/[VI]スチレン及びその誘導体からなる共重合体が副生しないため好ましい。

[0088] 二塩基酸化合物を使用する場合は、下記A群から選択される一種以上と下記B群から選択される一種以上の単量体を併用することが好ましい。

[0089] A群

[V]無水マレイン酸及びその置換体

[VI]マレイン酸及びそのエステル

[VII]マレイミド及びその置換体

B群

[I]アクリル酸及びその誘導体

[II]メタアクリル酸類及びその誘導体

[III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン

[IV]スチレン及びその誘導体

[VIII] α -オレフィン

なお、[I]、[II]、[III]及び[IV]で示される化合物は上記のとおりである。

[0090] すなわち、

[V]無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジフェニル無水マレイン酸などの無水マレイン酸及びその置換体

[VI]マレイン酸、メチルマレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸モノメチル、などマレイン酸及びそのエステル

[VII]マレイミド、N-アルキル置換マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド及びその置換体

[VIII]エチレン、プロピレン、1-ブテン、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-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンなどの炭素数2～28の α -オレフィン

上記A群の単量体は二重結合の電子密度が小さいため、同種の単量体同士が重合しにくい単量体である。したがって、本発明においてはB群の単量体と併用して重合することで、A群の単量体の含有量を向上させる。また、本発明においては、A群の単量体を使用することで、反応性ポリオレフィンの反応性を高めることができるため、効率よくグラフト共重合体を製造できるという効果も得られる。

また、[VIII]炭素数2～28の α -オレフィンは、グラフト重合温度とその沸点の関係を考慮して選択される。

溶融グラフト重合では、温度が高いほど高沸点の α -オレフィンをを用いるほうが反応操作上、取り扱いが容易である。

また、溶媒を用いるグラフト重合では、ガス状から高沸点の α -オレフィンまで使用可能である。

[0091] 上記A群の単量体の中で、好ましいものは無水マレイン酸である。上記B群の単量体の中で好ましいものは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナート基およびカルボキシル基のいずれかの官能基を有する単量体であり、エポキシ基、イソシアナート基およびカルボキシル基のいずれかの官能基を有する単量体がより好ましい。

[0092] A群の化合物とB群の化合物の組合せは、A群の化合物／B群の化合物(モル比)は、通常、0.1～2程度、好ましくは0.5～1.5、より好ましくは0.8～1.2、更に好ましくは0.9～1.1の範囲である。

モル比が0.1以上であると、A群の化合物のグラフト重合量が上昇し、2以下であるとグラフト重合に関与しないA群の化合物／B群の化合物からなる共重合体が副生せず、好ましい。

A群とB群の化合物の組合せは、A群の[V]無水マレイン酸及びその置換体とB群の化合物からなる組合せが好ましく、A群の[V]無水マレイン酸とB群の[I]アクリル酸及びその誘導体、[III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン、[VIII] α -オレフィンとの組合せがより好ましい。

[0093] 本発明のグラフト共重合に用いられるラジカル開始剤としては、特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば、各種有機過酸化物、アゾ系化合物などの中から適宜選択して用いることができ、両化合物はともに好適なラジカル開始剤である。

有機過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジ-8, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-

ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボネート類などが挙げられ、これらの中で、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。

アゾ系化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどが挙げられる。

ラジカル開始剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0094] グラフト共重合反応におけるラジカル開始剤の使用量としては、特に制限はなく、グラフト共重合体又は該共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の所望物性に応じて適宜選定される。

ラジカル開始剤は、反応性ポリオレフィン100質量部に対し、0.001～10質量部、好ましくは0.005～5質量部の範囲で用いられる。

[0095] 上記の主鎖を形成するための単量体の使用量は目的に合わせて適宜決定することができるが、反応性ポリオレフィン100質量部に対して、0.2～300質量部の範囲で選定される。その使用量は、好ましくは1～250質量部、より好ましくは5～200質量部、更に好ましくは10～180質量部の範囲である。使用量が0.2質量部以上であると、グラフト重合体における共重合する単量体量が上昇し、相溶化などの機能を発現し易く、300質量以下であるとグラフト反応に関与しない重合体が副生せず好ましい。

[0096] グラフト重合方法としては、特に制限はないが、例えば、反応性ポリオレフィン、上記の単量体及びラジカル開始剤とを、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて熔融混練して反応させることにより、グラフト共重合体を製造することができる。反応条件としては、60～140℃の温度で、0.01～0.5時間が挙げられる。

また、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素系溶剤、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、液化 α -オレフィンなどの適当な有機溶媒中、あるいは無溶媒の条件で、グラ

フト共重合体を製造することもできる。反応条件としては、40～140℃、好ましくは50～140℃、より好ましくは50～100℃で、0.1～10時間が挙げられる。

通常用いられる高温条件でグラフト重合を行った場合、反応性ポリオレフィンの分解による分子量や粘度の低下や、架橋反応などによるゲルの発生が生じ易い。しかしながら、上記条件は、比較的低温であり、分子量や粘度の低下がなく、架橋反応などの副反応も抑制される。

[0097] 本発明のグラフト共重合はルイス酸存在下で行ってもよく、ルイス酸としては、下記の化合物が挙げられる。

(1) 周期律表2族～4族元素のハロゲン化物(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素)、アルキル化物(炭素数1～20の炭化水素基)、ハロゲン化アルキル物

(2) アルミニウム、硼素、亜鉛、スズ、マグネシウム、カルシウム原子からなるルイス酸
ルイス酸の具体例としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、三塩化硼素、三塩化アルミニウム、三塩化ガリウム、四塩化珪素、四塩化錒素、及び塩素原子を臭素原子、フッ素原子に変換した化合物、ブチルエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリエチルガリウム、トリメチルガリウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドが挙げられ、中でも亜鉛化合物、アルミニウム化合物、硼素化合物が好ましい。

[0098] グラフト重合反応におけるルイス酸の使用量としては、ルイス酸／単量体(モル／モル)が0.01～1、好ましくは0.05～1、より好ましくは0.1～0.5である。ここで上記単量体とは、上記主鎖用単量体として説明した、式(III)で表される化合物または単量体[I]～[VIII]から選ばれる単量体を意味する。

ルイス酸／単量体(モル／モル)が0.01以上であると、グラフト率が高く、1以下であると脱灰によるルイス酸残渣の除去が不必要なため、着色がないなどの理由で好ましい。

ルイス酸は、ラジカル開始剤を添加する前に添加し、グラフト重合反応を行うか、予め単量体[I]～[VIII]とルイス酸を接触させたものを用いることによりグラフト重合反応

を行う。

[0099] [エンジニアリングプラスチック]

本発明で用いるエンジニアリングプラスチックとしては、上記官能基Iと相互作用する官能基(官能基II)を有するものが使用される。官能基IIとしては、エンジニアリングプラスチック中の末端官能基や、変性処理をして得られた官能基を利用することができる。

[0100] エンジニアリングプラスチックとしては、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。以下において具体的に説明する。

[0101] (ポリアミド)

ポリアミドは主鎖中にアミド結合を有する重合体であり、通常主鎖末端にアミノ基やカルボキシル基を有しており、これらが末端官能基として機能する。分子量調節剤またはモノカルボン酸等の添加によりアミノ基やカルボキシル基の含有量が低下する場合があるが、これらの基を有する限りグラフト共重合体と反応し共有結合を形成することができる。アミノ基又はカルボキシル基の濃度としては10ミリモル/kgであることが好ましく、より好ましくは30ミリモル/kg以上である。アミノ基、カルボキシル基の定量においては、「新版 高分子分析ハンドブック」日本化学会、高分子分析研究懇談会編集ページ704に記載の方法を利用することができる。

[0102] ポリアミドの好ましい数平均分子量は5,000~100,000であり、より好ましくは10,000~30,000である。また、メルトインデックスで表す分子量の指標はASTM D 1238Gによる230~275℃の決められた温度で測定した値が0.5~200g/10minの範囲である。

[0103] ポリアミドの具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6/66、ポリアミド6/612、ポリアミドMXD6(MXD:m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6/MXD6、ポリアミド66/MXD6、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6/6T、ポリアミド6/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド66/6I、ポリアミド6/6T/6I、ポリアミド66/6T/6I、ポリアミド6/12/6T、ポリアミド66/12/6T、ポリアミド6/12/6I、ポリアミド66/12/6Iな

どが挙げられる。

- [0104] ポリアミドと反応する官能基Iとしては、ポリアミドの末端カルボキシル基または末端アミノ基と反応する官能基である、カルボキシル基、水酸基、無水マレイン酸残基、イソシアナート基、エポキシ基が好ましく、末端アミノ基と反応する無水マレイン酸残基、イソシアナート基、エポキシ基がより好ましい。

また、ポリアミドのアミド基を利用して、水素結合や静電的相互作用により親和性を高めることもできる。

- [0105] (ポリアセタール)

ポリアセタールは、ホルムアルデヒドの単独重合体やトリオキサンを主モノマーとして、エチレンオキシドや1, 3-ジオキソラン等を共重合モノマーとする共重合体であって、エーテル基を有する化合物である。通常、共重合体はヒドロキシエチル末端を有しており、末端官能基として機能する。一方、単独重合体は末端水酸基がアセチル化により末端封止されているものがあるが、アセチル化されていないものが好適に使用できる。末端水酸基濃度は、10ミリモル/kg以上であることが好ましく、より好ましくは30ミリモル/kg以上である。水酸基の定量においては、Polym. Eng. Sci. , 30, 1056 (1990)に記載の方法を利用することができる。

- [0106] ポリアセタールは、メルトインデックスが0. 1~1000g/10min、好ましくは0. 2~500g/10min (ASTM D1238G 190°C)である。

- [0107] ポリアセタールと反応する官能基Iとしては、ポリアセタールの末端水酸基と反応する官能基である、イソシアナート基、エポキシ基、無水マレイン酸残基、カルボキシル基が好ましい。

- [0108] (ポリカーボネート)

ポリカーボネートは主鎖中に炭酸エステル結合を有する化合物であり、通常、主鎖末端はフェノール末端、クロロホーメイト末端、フェニル基末端、*t*-ブチルフェノール末端であり、これらの中で、フェノール末端のものが好ましく使用できる。フェノール末端は一分子あたり0. 2から2個であることが好ましい。フェノール末端はNMR法、電位差滴定法や紫外線吸収法により定量することができ、例えば、Makromol. Chem. , 88, 215 (1965) J. Appl. Polym. Sci. , Appl. Polym. Symp. , 34, 103 (1

978)に記載の方法を利用できる。

- [0109] ポリカーボネートの好ましい分子量は、粘度平均分子量(Mv)で10000～100000である。10000未満では好ましい物性が充分発現せず、100000を超えると熔融流動性が低下し、好ましくない。粘度平均分子量(Mv)は塩化メチレン溶媒中、20℃で極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次の関係式により決定することができる。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.832}$$

通常ポリカーボネート単体では粘度平均分子量(Mv)が50000を超えると熔融流動性が低下するが、ポリプロピレン等のポリオレフィンとの樹脂組成物は熔融流動性に優れ、かつ耐薬品性などの高い化学的安定性を示すため好ましい。ポリカーボネートとポリプロピレンの組成物の場合、ポリカーボネート100質量部に対してポリプロピレン15質量部程度で熔融流動性が改善され、20質量部～40質量部のポリプロピレンを添加すると、熔融流動性に加え、耐薬品性が著しく向上する。

- [0110] ポリカーボネートと反応する官能基Iとしては、ポリカーボネートのフェノール末端と反応する官能基である、エポキシ基、イソシアナート基、無水マレイン酸残基、カルボキシル基が好ましく、特にエポキシ基、イソシアナート基が好ましい。

また、フェノール環や、カーボネート基等を利用して、水素結合、静電的相互作用、スタッキング相互作用により、親和性を高めることもできる。

- [0111] (ポリエステル)

ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールの縮重合反応で得られる重合体であり、通常、末端に水酸基やカルボキシル基を有しており、これらが末端官能基として機能する。水酸基又はカルボキシル基の濃度としては10ミリモル/kgであることが好ましく、より好ましくは30ミリモル/kg以上である。カルボキシル基はポリエステルを溶媒に溶解後、標準アルカリ・ベンジルアルコール溶液で滴定により定量可能であり、例えばAnal. Chem., 26, 1614(1954)やActa Polymer, 30, 598(1979)に記載の方法を利用することができる。また、水酸基はアセチル化末端の蛍光X線による定量などにより測定でき、例えばAnal. Chem., 293, 396(1978)に記載の方法を利用することができる。

- [0112] 通常、分子量は10000～100000であり、この範囲にあれば使用することができる

。分子量はポリブチレンテレフタレート分子量の関係式を用いて測定された値で規定することができる。測定方法はフェノール混合液を溶媒として、温度30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ と分子量(Mw)の関係から算出する。

$$[\eta] = 1.29 \times 10^{-4} \times Mw^{0.871}$$

または、溶融温度220～270℃の範囲で溶融するものであれば使用することができる。

[0113] ポリエステルとしては、以下のジカルボン酸およびジオールの反応物が挙げられる。

ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、*o*-フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、*p*-フェニレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スルホイソフタル酸ソーダ等が挙げられる。ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタレンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA等が挙げられる。

より具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが挙げられる。

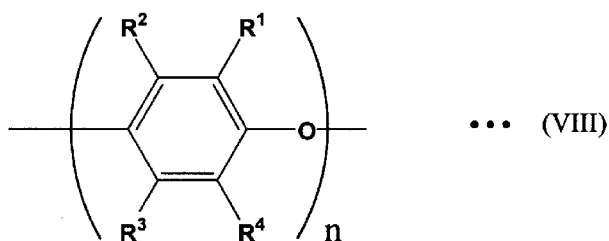
[0114] ポリエステルと反応する官能基Iとしては、ポリエステルの末端水酸基またはカルボキシル基と反応する官能基である、イソシアナート基、エポキシ基、無水マレイン酸残基、カルボキシル基が好ましい。

また、ポリエステルのエステル基を利用して、水素結合や静電的相互作用により親和性を高めることもできる。

[0115] (ポリフェニレンエーテル)

ポリフェニレンエーテルは、式(VIII)

[0116] [化9]



[0117] で表される構造を有する重合体である。式(VIII)において、 R^1 、 R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、第一級もしくは第二級の低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基、又はハロ炭化水素オキシ基を表わし、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、第一級もしくは第二級の低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基、又はハロ炭化水素オキシ基を表わす。

[0118] ポリフェニレンエーテルは末端にフェノール性水酸基を有するものが好ましく用いられる。水酸基の濃度は10ミリモル/kg以上であることが好ましく、より好ましくは30ミリモル/kg以上である。水酸基の定量法はポリカーボネートに関して説明した方法が利用できる。

[0119] ポリフェニレンエーテルは、還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)が、0.15～0.70の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.20～0.60の範囲、より好ましくは0.40～0.55の範囲である。

[0120] ポリフェニレンエーテルの具体例としては、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-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテルと他の樹脂(例えばポリスチレンやポリアミドなど)とのアロイでも使用することができる。

[0121] ポリフェニレンエーテルと反応する官能基Iとしては、ポリフェニレンエーテルのフェノール末端と反応する官能基である、エポキシ基、イソシアナート基、無水マレイン酸残基、カルボキシル基が好ましく、特にエポキシ基、イソシアナート基が好ましい。

[0122] (シンジオタクチックポリスチレン)

本発明で用いるシンジオタクチックポリスチレンは、スチレンモノマーの立体規則性重合で製造された、立体規則性指標[rrrr]が80モル%以上、好ましくは90以上で、最高融点が270°Cの結晶性ポリスチレンである。スチレンの単独重合体、スチレンとパラメチルスチレンのようなアルキル置換スチレンとの共重合体を用いることができる。

分子量は通常500000～800000の範囲であり、この範囲にあるものであれば使用することができる。この分子量は、GPC法により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量を示している。

通常、シンジオタクチックポリスチレンは官能基を有さないため、後述する変性シンジオタクチックポリスチレンを用いることが好ましい。又は、グラフト共重合体の主鎖を形成するモノマーとしてスチレン、パラメチルスチレンを用いることで空間を通して親和的に作用する相互作用を用いることが好ましい。

[0123] (ポリフェニレンスルフィド)

本発明で用いるポリフェニレンスルフィドは、前記一般式(VIII)で示した主鎖中の酸素原子をイオウ原子に置き換えた構造で表される重合体である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、式(VIII)と同様である。

製造方法は、p-ジクロロベンゼン(PDCB)とNaSH／NaOHあるいは、 Na_2S とをN-メチルピロリドン(NMP)中、高温加圧下で重縮合反応させる方法が一般的である。

この重合体には架橋型と直鎖型があり、どちらも用いることができる。直鎖型は線状の十分に高分子量化されたものであり、架橋型は直鎖型の加熱時架橋反応により分岐結合を生成させることで製造されるもの、または、多官能性モノマーを共重縮合させることにより重縮合反応時に分岐構造を導入して製造されるものを示す。

好ましい重合体は R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子のものである。

分子量は通常2万～8万程度であり、この範囲の分子量のものであれば使用することができる。ここで規定する分子量は以下の関係式

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-5} \times Mw^{0.747}$$

によって測定されるものであり、J. of Applied Polymer Science, 32, 3959-3969(1986)に記載された方法に基づいて測定されたものである。

末端基の成分は $-Cl$ あるいは $-SNa$ のみでなく重合溶媒のNMPが分解結合したとみられるN-アルキルピリジン基あるいはピリジン基等の存在が判明している。また、塩酸水溶液でポリマーを洗浄しポリマー末端の $-SNa$ を $-SH$ に変化させることも容易である。

ポリフェニレンスルフィド類と反応する官能基Iとしては、 $-SNa$ 基、 $-SH$ 基と反応する官能基であれば良いが好ましくは、ポリフェニレンスルフィドのチオフェノール末端($-SH$)と反応する官能基であり、エポキシ基、イソシアナート基、無水マレイン酸残基、カルボキシル基が好ましく、特にエポキシ基、イソシアナート基が好ましい。

[0124] その他のエンジニアリングプラスチックとしては、以下のものが挙げられる。

非結晶ポリアリレート: 2価フェノールと芳香族ジカルボン酸との全芳香族ポリエステルであって、具体例としては、テレフタル酸とイソフタル酸混合フタル酸とビスフェノールからなる非結晶ポリアリレートなどが挙げられる。

液晶ポリエステル: 溶融状態で結晶性を示すサーモトロピックポリエステルであって、具体例としては、p-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートからなる液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸とテレフタル酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルからなる液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸と2, 6-ヒドロキシナフトエ酸からなる液晶ポリエステルなどが挙げられる。

ポリエーテルケトン: エーテル結合とケトン結合を有する芳香族ポリエーテルケトンであって、具体例としては、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)、ポリエーテルエーテルケトンケトン(PEEKK)などが挙げられる。

ポリイミド: イミド結合を繰り返し単位として主鎖に持つポリマーであって、具体例としては、熱可塑性ポリイミド(TPI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド(PEI)などが挙げられる。

[0125] エンジニアリングプラスチックの末端官能基量が不足する場合や、より反応性に富む官能基が必要な場合は、エンジニアリングプラスチックの変性物を用いることが出

来る。

好ましい官能基としては、カルボキシル基、無水マレイン酸残基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、イソシアナート基などが挙げられる。変性物の製造方法としては、上記官能基と炭素－炭素不飽和結合を有する変性剤とエンジニアリングプラスチックをラジカル開始剤の存在下に反応させることで変性処理を行う方法が挙げられ、熔融反応、溶液反応、溶媒分散状態での反応を適用することができる。

[0126] [グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物]

グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物(以下、本発明の樹脂組成物と省略する。)とは、グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを含有する組成物や、これらの他にグラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックの反応生成物を含有する組成物のことを指す。

[0127] 本発明の樹脂組成物は、目的によってその配合量を変化させることが好ましい。以下において、成形体表面の改質、成形体の物性改良、マスターバッチの製造に分けて説明する。

[0128] (成形体表面の改質)

本発明の樹脂組成物を使用することで、成形体表面が改質され、金型離型性、塗装性、接着性が向上する。すなわち、射出成形時に金型との界面にグラフト共重合体が浸みだし、薄膜を形成する。この結果、成形品の金型離型性がよくなり、成形サイクルが短縮できる。また金型汚染が減り、金型メンテナンスが容易になる。また、成形体表面に極性部位を存在させ表面の接着性及び塗装性を向上させる。

成形体表面の改質を目的とする場合は、グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックの配合比は、通常、グラフト共重合体1質量部に対して、エンジニアリングプラスチック10～5000質量部であり、好ましくは15～4000質量部、最も好ましくは20～3000質量部である。上記範囲内では、エンジニアリングプラスチックが有する特性を大きく変えることなく、成形体表面の改質効果を得ることができる。

[0129] (成形体の物性改良)

本発明の樹脂組成物を使用することで、熔融流動性、耐衝撃性、高低温衝撃性(ヒ

ートショック)、吸湿性、耐加水分解性等を改良することができる。

成形体の物性改良を目的とする場合は、グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックの配合比は、通常、グラフト共重合体1質量部に対して、エンジニアリングプラスチック1～1000質量部であり、好ましくは2～500質量部、最も好ましくは2～100質量部である。上記範囲内では、目的とする物性改良効果を得ることができる。

[0130] (マスターバッチの製造)

本発明の樹脂組成物をマスターバッチとして利用することができる。

マスターバッチとして利用する場合は、グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックの配合比は、通常、グラフト共重合体1質量部に対して、エンジニアリングプラスチック1～20質量部の範囲であり、共有結合を形成する官能基のモル比が、グラフト共重合体中の官能基1に対して、エンジニアリングプラスチック中の官能基が0.5～2.0の範囲で用いることが好ましい。

[0131] 本発明の樹脂組成物の製造方法としては、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練法が最も好ましい。製造条件としては、通常、融点より10℃程度高い温度以上で組成物の溶融混練を実施する。したがって反応温度は、エンジニアリングプラスチックがポリアミドの場合は180～350℃の範囲が好ましく、ポリアセタールの場合は180～250℃が好ましく、ポリカーボネートの場合は200～310℃が好ましく、ポリエステルの場合は230～300℃が好ましく、ポリフェニレンエーテルの場合は220～310℃が好ましい。反応時間は1分～60分の範囲で任意に選ぶことができる。

溶融混練以外の方法としては、溶媒中で溶解又は微分散状態で混合する方法が挙げられる。この場合、温度は40～200℃が好ましく、時間は1分～5時間が好ましい。

[0132] 本発明の樹脂組成物は、グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分の他に、ポリオレフィンを含むしてもよい。ポリオレフィンを含むことで、さらにエンジニアリングプラスチックの物性を改良することができる。

ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンの単独重合体、または、炭素

数2～10の α -オレフィンから選択される一種以上をコモノマーとするエチレン、プロピレン、ブテン系共重合体等が挙げられる。

より具体的には、以下のものが挙げられる。

ポリエチレン:高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン

エチレン/ α -オレフィン共重合体:エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、エチレン/オクテン共重合体などの直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)

エチレン/プロピレン/ジエン共重合体などのポリオレフィン系ゴム(EPDM)

ポリプロピレン:アタクチックポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン

プロピレン共重合体:エチレン、ブテン、ヘキセン、オクテンなどを共重合成分とした共重合ポリプロピレン

エチレン/極性モノマー共重合体:エチレン/酢酸ビニル共重合体及びそのケン化物、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メチルメタアクリレート共重合体、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体など

ポリブテン:アイソタクチックポリブテン、メソペンタッド分率[mmmm]が30～90モル%の低～中アイソタクチックポリブテンなど

炭素数16～28の α -オレフィンから得られる高級ポリ α -オレフィン

[0133] 上記ポリオレフィンの中で、好ましくは重量平均分子量が、10000～500000であるポリプロピレン系樹脂、より好ましくは低～高結晶性ポリプロピレン、特にプロピレン連鎖の立体規則性(メソペンタッド分率[mmmm])が40～99モル%である、低～高アイソタクチック性ポリプロピレンが好ましい。具体的にはホモポリプロピレン、エチレン20重量%以下を含むランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンが挙げられる。

[0134] ポリオレフィンを含有する樹脂組成物を製造する際の配合量は、通常、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、ポリオレフィン2～50質量部、グラフト共重合体0.005～20質量部であり、好ましくは、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、ポリオレフィン5～45質量部、グラフト共重合体0.01～15質量部であり、

より好ましくは、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、ポリオレフィン10～40質量部、グラフト共重合体0.1～15質量部であり、最も好ましくは、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、ポリオレフィン15～35質量部、グラフト共重合体0.5～10質量部である。

ポリオレフィンが上記範囲内であれば、エンジニアリングプラスチックの耐熱性等の利点を損なうことなしに、物性を改良することができる。また、グラフト共重合体が上記範囲内であれば、エンジニアリングプラスチックやポリオレフィンの分散性が向上し、分散粒子径の増大や、組成物物性(剛性や伸び等)、ガスバリアー性等の機能の低下を避けることができる。

[0135] ポリオレフィンを含む上記組成物の製造方法としては、グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分をマスターバッチとして用い、ポリオレフィンと熔融混練する方法、グラフト共重合体とポリオレフィンの組成物をマスターバッチとして用い、エンジニアリングプラスチックと熔融混練する方法、グラフト共重合体とポリオレフィン及びエンジニアリングプラスチックをドライブレンドして熔融混練する方法等が挙げられる。

[0136] ポリオレフィンを含む上記組成物の製造条件としては、下記の条件が挙げられる。
熔融方法はバッチ式、押出混練機による連続式が挙げられ、温度は耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックのガラス転移温度または融点以上の温度を使用することができる。混練時間はグラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックの末端等との反応を伴う場合は長く設定することが好ましい。これらの熔融方法、温度、混練時間は具体的には、上記のグラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物の製造方法として記載した条件を挙げることができる。

ポリオレフィンを含む上記組成物の製造においては、製品の安定性を損なわない範囲で反応を促進するために、触媒を使用することができる。触媒としてはエステル化、エステル交換、エポキシ化、ウレタン化などの公知の触媒を使用できる。

[0137] 本発明の樹脂組成物は、目的に応じて添加剤を配合することができ、例えば、フィラー、繊維、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収

剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などが挙げられる。

[0138] 本発明の樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法(フィルム、シート、繊維などに成形する方法)、中空成形法、真空成形法、圧空成形法、発泡成形法などの各種成形法により目的とする各種用途の成形品の製造に供することができる。

[0139] 本発明の樹脂組成物を使用した成形体の例としては、ドアミラーステー、ドアトリム、ホイールキャップ、ルーフレールなどの外装部材、コンソールボックス、ドア内装材、ルーフ材、床張り材などの内装部材などの自動車内外装部品、インテークマニホールド、コネクタ類などの自動車関連部材、パソコンなどの筐体、コネクタ類、液晶パネル基材などの家電・OA機器関連部品、歯車、プーリー、ロッドなどの機械部品、ビン、トレイなどの容器、ラミネートフィルム、延伸フィルム、蒸着フィルムなどのフィルム、シートなどが挙げられる。

実施例

[0140] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0141] 製造例1[反応性ポリプロピレンの製造]

(1) 金属錯体の合成

以下のようにして、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-(インデニル)(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを合成した。

窒素気流下、200ミリリットルのシュレンク瓶にエーテル50ミリリットルと(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビスインデン3.5g(10.2mmol)を加え、ここに-78°Cでn-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液(1.60モル/リットル、12.8ミリリットル)を滴下した。室温で8時間攪拌した後溶媒を留去し、得られた固体を減圧乾燥することにより白色固体5.0gを得た。この固体をテトラヒドロフラン(THF)50ミリリットルに溶解させ、ここへヨードメチルトリメチルシラン1.4ミリリットルを室温で滴下した。水10ミリリットルで加水分解し、有機相をエーテル50ミリリットルで抽出したのち、有機相を乾燥し溶媒を留去した。ここへエーテル50ミリリットルを加え、-78°C

で n -BuLiのヘキサン溶液(1.60モル/リットル、12.4ミリリットル)を滴下したのち、室温に上げ3時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン30ミリリットルで洗浄した後減圧乾燥した。この白色固体5.11gをトルエン50ミリリットルに懸濁させ、別のシュレンク瓶中でトルエン10ミリリットルに懸濁した四塩化ジルコニウム2.0g(8.60mmol)を添加した。室温で12時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をヘキサン50ミリリットルで洗浄した後、残渣をジクロロメタン30ミリリットルから再結晶化させることにより黄色微結晶1.2gを得た(収率25%)。

(2) プロピレンの重合

加熱乾燥した内容積10Lのステンレス鋼製オートクレーブに、乾燥ヘプタン5L、トリイソブチルアルミニウム2.8mmolのヘプタン溶液2.8ml、メチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート30 μ molのヘプタンスラリー3mlを加え、50°Cに制御しながら10分間攪拌した。

更に、上記(1)で調製した遷移金属化合物錯体の(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-(インデニル)(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの3.8 μ molのヘプタンスラリー6mlを投入した。

更に水素を投入後、攪拌しながら温度を60°Cに昇温し、分圧で0.49MPaまでプロピレンガスを導入した。

重合反応中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給して100分間重合し、その後冷却し、未反応プロピレンを脱圧により除去し内容物を取り出した。

内容物を風乾後、更に80°Cで減圧乾燥を8時間行なうことによってポリプロピレン1100gを得た。重合評価結果を第1表に示す。

[0142] 製造例2[反応性ポリプロピレンの製造2]

(1) 金属錯体の合成

以下のようにして(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを合成した。

シュレンク瓶に(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)のリチウム塩3.0g(6.97mmol)をTHF(テトラヒドロフラン)50mlに溶解し-78

℃に冷却した。ヨードメチルトリメチルシラン2.1ml(14.2mmol)をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、エーテル50mlを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)3.04g(5.88mmol)を得た(収率84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に上記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)3.04g(5.88mmol)とエーテル50mlを入れた。-78℃に冷却し、n-BuLiのヘキサン溶液(1.54M、7.6ml(1.7mmol))を滴下した。室温に上げ12時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン40mlで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06g(5.07mmol)を得た(収率73%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、THF-d⁸)による測定の結果は、以下のとおりである。

δ : 0.04(s, 18H, トリメチルシリル), 0.48(s, 12H, ジメチルシリレン), 1.10(t, 6H, メチル), 2.59(s, 4H, メチレン), 3.38(q, 4H, メチレン), 6.2-7.7(m, 8H, Ar-H)

窒素気流下で、上記で得られたリチウム塩をトルエン50mlに溶解した。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2g(5.1mmol)のトルエン(20ml)懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)ジルコニウムジクロライド0.9g(1.33mmol)を得た(収率26%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、CDCl₃)による測定の結果は、以下のとおりである。

δ : 0.0(s, 18H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12(s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51(dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6(m, 8H, Ar-H)

(2) プロピレンの重合

加熱乾燥した内容積1.4Lのステンレス鋼製オートクレーブに、乾燥ヘプタン0.4L、トリイソブチルアルミニウム0.5mmolのヘプタン溶液1ml、メチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート1.5 μmol のヘプタンスラリー2mlを加え、50℃

に制御しながら10分間、攪拌した。ここに、上記(1)で調製した(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド $0.5 \mu\text{mol}$ のヘプタンスラリー2mlを投入した。

次に、攪拌しながら温度を70°Cに昇温し、全圧で0.8MPaまでプロピレンガスを導入した。重合反応中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給して120分間重合し、その後冷却し、未反応プロピレンを脱圧により除去し、内容物を取り出した。内容物を風乾した後、更に80°Cで減圧乾燥を8時間行うことによってポリプロピレン123gを得た。重合評価結果を第1表に示す。

[0143] [表1]

第1表

	製造例1	製造例2
収量 (g)	1100	123
極限粘度 (dl/g)	0.40	0.85
重量平均分子量(Mw)	44000	114000
分子量分布(Mw/Mn)	1.84	2.08
末端ビニリデン基含有量 (個/分子)	0.974	0.930
立体規則性[mmmm] (モル%)	55.2	43.6
Tm (°C)	98.2	71.0

[0144] 製造例3[グラフト共重合体の製造1]

5リットル攪拌装置付きガラス製セパラブルフラスコに製造例1の反応性ポリプロピレン500g、脱水トルエン1000mlを入れ、70°Cで攪拌しながら溶解した。これに、アクリル酸メチルを219g、グリシジルメタクリレート322g徐々に投入した。アゾビスイソブチロニトリル2gを溶解したトルエン80mlを2時間わたり添加した。添加後、同温度で4時間反応させた。

反応終了後、テフロン(登録商標)コート製バットに反応混合物を全量移し、風乾後、85°Cの減圧オーブンで10時間、未反応モノマー及びトルエンを除去した。その結果、1029gのグラフト共重合体を得た。

アセトンを用いて抽出した結果、グラフト率は70.8%であった。また、末端ビニリデン基の消失率は54.2%であり、グラフト共重合反応は進行していることが示された。

[0145] 製造例4[グラフト共重合体の製造2]

5リットル攪拌装置付きガラス製セパラブルフラスコに製造例1の反応性ポリプロピレン500g、脱水トルエン830mlを入れ、70°Cで攪拌しながら溶解した。これに、アクリ

ル酸メチルを76g、グリシジルメタクリレートとを112g徐々に投入した。アゾビスイソブチロニトリル0.84gを溶解したトルエン35mlを2時間わたり添加した。添加後、同温度で4時間反応させた。

反応終了後、テフロン(登録商標)コート製バットに反応混合物を全量移し、風乾後、85℃の減圧オーブンで10時間、未反応モノマー及びトルエンを除去した。その結果、687gのグラフト共重合体を得た。

アセトンを用いて抽出した結果、グラフト率は19.5%であった。また、末端ビニリデン基の消失率は43.1%であり、グラフト共重合反応は進行していることが示された。

[0146] 製造例5[グラフト共重合体の製造3]

500ml攪拌装置付きガラス製セパラブルフラスコに製造例2の反応性ポリプロピレン50g、脱水トルエン100mlを入れ、110℃で攪拌しながら溶解した。これに、2-アクロイルオキシエチルイソシアナートを2.89g、アクリル酸メチル10gを投入した。開始剤としてパーロイルTCP250mgを投入し、110℃で2時間反応した。

反応終了後、アセトン溶媒で抽出を実施し、その不溶部の2-アクロイルオキシエチルイソシアナート含有量をNMRにより測定したところ、0.1wt%であった。

[0147] 製造例6[グラフト共重合体の製造4]

製造例3において、トルエンを1000mlにすること以外は製造例3と同様にしてグラフト共重合体を製造した。その結果、1028gのグラフト共重合体を得た。

[0148] 製造例3～6で製造されたグラフト共重合体は以下のとおりである。なお、単量体単位含量はNMR法および、赤外線吸収スペクトル法により、カルボニル基に基づく吸収から算出したものであり、グラフト共重合体に対する値を示す。

[0149] [表2]

第2表

		製造例			
		3	4	5	6
収量		1029	687	62.7	1028
単量体単位含量 (質量%)	アクリル酸メチル	15.8	5.6	4.9	15.7
	グリシジルメタクリレート	23.6	8.7	—	22.6
	2-アクロイルオキシエチルイソシアナート	—	—	0.1	—
グラフト率 (%)		70.8	19.5	6.7	70.7
重量平均分子量		49000	47500	115000	49000
分子量分布 (Mw/Mn)		1.81	1.82	1.95	1.8
側鎖の立体規則性[mmmm] (モル%)		55.2	55.2	43.6	55.2

[0150] 第2表の記載の収量は全ポリマー収量を示す。その他はアセトン不溶部のポリマー構造を示す。

[0151] 製造例7[反応性ポリプロピレンの製造3]

加熱乾燥した内容積10Lのステンレス鋼製オートクレーブに、乾燥ヘプタン4L、トリイソブチルアルミニウム0.5mmolのヘプタン溶液10ml、メチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート $1.5\mu\text{mol}$ のヘプタンスラリー20mlを加え、50°Cに制御しながら10分間攪拌した。ここに、製造例2(1)で調製した(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの $0.5\mu\text{mol}$ のヘプタンスラリー20mlを投入した。

次に、攪拌しながら温度を70°Cに昇温し、全圧で0.8MPaまでプロピレンガスを導入した。重合反応中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給して100分間重合し、その後冷却し、未反応プロピレンを脱圧により除去し、内容物を取り出した。内容物を風乾した後、更に80°Cで減圧乾燥を8時間行なうことによってポリプロピレン1250gを得た。重合評価結果は以下の通りであった。

$M_w=116000$ 、 $M_w/M_n=1.89$ 、 $[\text{mmmm}]=42.8\%$ 、 $T_m=71^\circ\text{C}$ 、末端ビニリデン0.94個/分子

[0152] 製造例8[グラフト共重合体の製造5]

5リットル攪拌装置付きガラス製セパラブルフラスコに製造例7の反応性ポリプロピレン1000g、脱水トルエン2000mlを入れ、70°Cで攪拌しながら溶解した。これに、アクリル酸ノルマルブチルを122.5g、グリンジルメタクリレート35g徐々に投入した。反応温度を80°Cに制御しながらアゾビスイソブチロニトリル3gを溶解したトルエン100mlを20分にわたり添加した。添加後、同温度で2時間反応させた。その後、更にアゾビスイソブチロニトリル3gを溶解したトルエン100mlを投入し、4時間反応を続けた。

反応終了後、テフロン(登録商標)コート製バットに反応混合物を全量移し、風乾後、85°Cの減圧オーブンで10時間、未反応モノマー及びトルエンを除去した。その結果、1157gのグラフト共重合体を得た。

アセトンを用いて抽出した結果、グラフト率は18.2%であった。また、末端ビニリデ

ン基の消失率は40%であり、グラフト共重合反応は進行していることが示された。

[0153] 実施例1

東洋精機製ラボプラストミル(内容量50ml)に製造例3のグラフト共重合体20質量部、末端水酸基を有するポリカーボネート[ビスフェノールAとホスゲン为原料として製造されたもの、粘度平均分子量(M_v)=16500, OH基量0.92個/分子]80質量部、全量55gを投入し、250°C、100回転/分で10分間混練した。混練終了後、得られた組成物をルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡観察を実施した。その結果、全ドメインに占める20~100nmのドメインの割合がほぼ60%、残りは1~4 μ mの範囲にドメイン粒子径が分布していた。

[0154] 実施例2

製造例5のグラフト共重合体を用い、混練時間を5分とすること以外は実施例1と同様に混練を行った。同様にして形態観察をしたところ平均粒子径は2.4 μ mであった。

[0155] 比較例1

実施例1において、グラフト共重合体の代わりに、ポリプロピレン(プライムポリマー(株)製J-5085H)を用いること以外は同様にして混練を行い、樹脂組成物を得た。形態観察をしたところ平均粒子径は10 μ mであった。

[0156] 実施例3

第3表に記載の配合量(単位:質量部)で、混練押出機ラボテックス(日本製鋼所製 TEX-44 L/D=52)を用い、バレル温度:230°C、吐出樹脂温度:250°C、回転数:250rpmで熔融混練し、ストランドカットして樹脂組成物を製造した。射出物性を評価し第4表に示す。

なお、物性の測定は以下の方法に準じて行った。

引張物性:JISK161:94

曲げ物性:JISK7171:94

熱変形温度:JISK191-1

[0157] 実施例4、比較例2

第3表に記載の配合量に変えた他は実施例3と同様に熔融混練し、樹脂組成物を

製造した。射出物性を評価し第4表に示す。

[0158] [表3]

第3表		実施例		比較例
		3	4	2
グラフト共重合体	製造例3	5	—	—
	製造例4	—	5	—
ランダム共重合体		—	—	5
ポリプロピレン		15	15	15
ポリカーボネート		80	80	80

[0159] 実施例3, 4および比較例2で使用した化合物は以下のとおりである。

ランダム共重合体:エチレン／グリシジルメタクリレートランダム共重合体(高压ラジカル法により製造した平均分子量290000、グリシジルメタクリレート含有量12質量%)

ポリプロピレン:プライムポリマー(株)製J-5085H

ポリカーボネート:末端水酸基含有ポリカーボネート(粘度平均分子量(M_v)=16500, 水酸基量0.92個／分子)

[0160] [表4]

第4表		実施例		比較例
		3	4	2
引っ張り物性	降伏応力(MPa)	46	46	38
	伸び(%)	3.7	4.3	4.5
	弾性率(MPa)	2090	2010	1820
曲げ物性	降伏応力(MPa)	68	65	59
	弾性率(MPa)	2060	1970	1800
熱変形温度(°C)		118	118	116

[0161] 実施例5

ポリカーボネート[末端水酸基含有ポリカーボネート(粘度平均分子量(M_v)=16500, 水酸基量0.92個／分子)]80質量部、製造例6のグラフト共重合体5質量部、ポリプロピレンとしてJ785H[プライムポリマー(株)製、ブロックポリプロピレン、MFR=13]15質量部を、バレル温度:230°C、吐出樹脂温度:250°C、滞留時間:20分、吐出量:5kg／時間、回転数:250rpmで熔融混練し、ストランドカットして樹脂組成物を製造した。

この樹脂組成物を80質量部、タルク[浅田製粉(株)製 品名:HT13B]20質量部を熔融押出機[東芝機械(株)製 TEM-35B]を用い、バレル温度:250°C、吐出

量:30kg／時間、回転数:300rpmで熔融混練し、ストランドカットして樹脂組成物を製造した。射出物性を評価し第5表に示す。

[0162] 比較例3

実施例5において、製造例6のグラフト共重合体をランダム共重合体[エチレン／グリシジルメタクリレートランダム共重合体(高压ラジカル法により製造した平均分子量290000、グリシジルメタクリレート含有量12質量%)]に変え、同様にしてタルク入り樹脂組成物を製造した。結果を第5表に示す。

[0163] 比較例4

ポリカーボネート[末端水酸基含有ポリカーボネート(粘度平均分子量(M_v)=16500、水酸基量0.92個／分子)]64質量部、ポリプロピレンとしてJ785H[プライムポリマー(株)製、ブロックポリプロピレン、MFR=13]16質量部、タルク[浅田製粉(株)製 品名:HT13B]20質量部を実施例5に示した熔融押出機を用い、同条件で熔融混練し、ストランドカットして樹脂組成物を製造した。射出物性を評価し第5表に示す。

[0164] [表5]

第5表		実施例	比較例	比較例
		5	3	4
引っ張り物性	降伏応力(MPa)	45	39	47
	伸び(%)	3	6	2
	弾性率(MPa)	3300	2380	3320
曲げ物性	降伏応力(MPa)	71	60	72
	弾性率(MPa)	3720	2610	3780
熱変形温度(°C)		128	113	129
剥離評価		○	○	×

[0165] 物性は実施例3と同様にして測定した。

剥離評価方法は以下のとおりである。

引張試験片を室温下、180° 折り曲げを5回実施し、折り曲げ部位の剥離、亀裂を目視で観察した。

剥離、亀裂の発生した場合:×

剥離、亀裂が観察されない場合:○

[0166] 実施例6、比較例5

第6表に記載の配合量(単位:質量部)で、二軸混練押出機を用い、バレル温度:250℃、吐出樹脂温度:260℃、回転数:250rpmで熔融混練し、ストランドカットして樹脂組成物を製造した。射出物性を評価し第7表に示す。

なお、物性の測定は以下の方法によって行った。

引張物性:JISK161:94

曲げ物性:JISK7171:94

熱変形温度:JISK191-1

スパイラルフロー:次に示した成形機及び成形条件で得られたスパイラルの長さを測定した(単位:cm)。

成形機(日精樹脂工業株式会社製NEX500)

成形条件(バレル設定温度;280℃、金型温度;80℃、射出圧;125MPa、金型;10mm×2mmスパイラル金型)

[0167] [表6]

第6表

		実施例	比較例
		6	5
グラフト共重合体	製造例8	5	-
ランダム共重合体		-	5
ポリプロピレン		15	15
ポリカーボネート		80	80

[0168] ランダム共重合体:エチレン/グリシジルメタクリレートランダム共重合体(高压ラジカル法により製造した平均分子量290000、グリシジルメタクリレート含有量12質量%)

ポリプロピレン:プライムポリマー(株)製J785H

ポリカーボネート:末端水酸基含有ポリカーボネート(粘度平均分子量(Mv=16500, 水酸基量0.92個/分子)

[0169] [表7]

第7表

		実施例	比較例
		6	5
曲げ弾性	降伏応力(MPa)	64.4	62
	弾性率(MPa)	1940	1812
熱変形温度(℃)		114	114
剥離評価		○	○
スパイラルフロー		82.2	45

[0170] 実施例7

東洋精機製ラボプラストミル(内容量50ml)に製造例8のグラフト共重合体20質量部、末端水酸基を有するポリカーボネート[ビスフェノールAとホスゲン为原料として製造されたもの、粘度平均分子量(M_v)=16500, OH基量0.92個/分子]80質量部、全量55gを投入し、250°C、100回転/分で10分間混練した。混練終了後、得られた組成物をルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡観察を実施した。観測された分散状態から平均分散粒子径を測定したところ、面平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ であり、粒径分布は単峰性であり、均一分散性が高かった。

[0171] 実施例8、9、比較例6、7

第8表に記載の配合量(単位:質量部)で、実施例7と同一条件で熔融混練し、ポリエステル、ポリアミドとの複合材料を製造した。その際、付着性、延伸性、熔融状態を評価し結果を第9表に示した。また、この複合材料を用いて熱プレスシート(厚み1mm)を作成し、外観、剥離性を観察した。結果を第9表に示した。

評価基準を以下に示す。

[0172] 付着性(プラストミルから溶融体を取り出す際のバレル、ローターへの付着の程度)

○:付着なし、又はわずかな付着

×:バレル、ローターに付着

表面状態(目視による溶融物表面の評価)

○:表面が滑らかで光沢あり。

△:表面の光沢性が低く、ムラが存在する。

×:表面に光沢がない。

延伸性(溶融体を引き伸ばした際の延伸性)

○:延伸過程で固化するまで破断しない。

△:固化する前に破断する。

×:延伸できない。

外観

○:光沢あり。

×:光沢が無く、表面が不均一

剥離性(シートを180° 曲げた際のR部の目視観察)

○:亀裂の発生がない。

△:一部亀裂が発生する。

[0173] [表8]

		実施例		比較例	
		8	9	6	7
グラフト共重合体	製造例8	3	3	-	-
ポリプロピレン		15	15	15	15
ポリエステル		82	-	85	-
ポリアミド		-	82	-	85

[0174] ポリプロピレン:プライムポリマー(株)製J785H

ポリエステル:ユニチカ(株)製「SA-1260」

ポリアミド(ナイロン6):宇部興産(株)社製、1030B

[0175] [表9]

		実施例		比較例	
		8	9	6	7
溶融複合時の結果	付着性	○	○	×	×
	表面状態	○	○	△	×
	延伸性	○	○	×	△
プレスシートの物性	外観	○	○	×	×
	剥離性	○	○	△	△

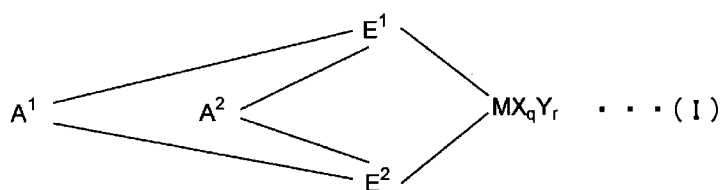
産業上の利用可能性

[0176] 本発明によれば、ポリオレフィン連鎖長が十分に長く、かつエンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を主鎖に有するグラフト共重合体と特定のエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物を得ることができる。本発明の樹脂組成物は、エンジニアリングプラスチックおよびポリオレフィンの複合材等の材料開発に利用することができる。

請求の範囲

- [1] グラフト共重合体とエンジニアリングプラスチックを配合してなる樹脂成分を含む樹脂組成物であって、該グラフト共重合体が以下の(a)～(e)を満たすグラフト共重合体である樹脂組成物。
- (a)グラフト率が1～150質量%
- (b)GPCで測定した重量平均分子量が500～400000
- (c)分子量分布(Mw/Mn)が1.5～4
- (d)主鎖が、エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基を有する単量体単位を1～100質量%含有する重合鎖
- (e)側鎖が、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合鎖若しくは二種以上の共重合鎖、またはエチレン単位が50質量%以下である、炭素数3～28の α -オレフィン単位およびエチレン単位からなる共重合鎖であり、かつメソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%の重合鎖
- [2] グラフト共重合体が、以下の(A)～(C)を満たす反応性ポリオレフィンと、グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体との共重合反応によって形成されたものである、請求項1に記載の樹脂組成物。
- (A)一分子あたりの末端不飽和基量が0.5～1.0個
- (B)メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%
- (C)炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種の単独重合体若しくは二種以上の共重合体、またはエチレンが50質量%以下である、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる一種以上の単量体とエチレンの共重合体
- [3] 反応性ポリオレフィンがメタロセン触媒によって製造されたものである、請求項2に記載の樹脂組成物。
- [4] メタロセン触媒が一般式(I)

[化1]

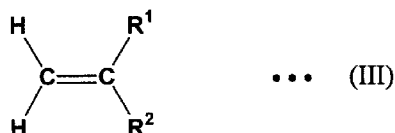


[式中、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィン基、炭化水素基及びケイ素含有基の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なってもよく、また、 E^1 及び E^2 のうちの少なくとも一つは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である。Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよい。 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で $[(Mの原子価)-2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される二架橋錯体である、請求項3に記載の樹脂組成物。

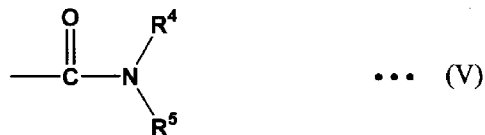
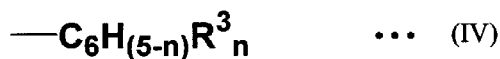
- [5] エンジニアリングプラスチックと相互作用する官能基が、エステル基、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、芳香環含有基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナート基から選ばれる官能基である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [6] グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体が、式(III)

[化2]



[式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～12の炭化水素基を示し、 R^2 は、(IV)式～(VII)式

[化3]



で表されるいずれかの基である。また、 R^3 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、または酸素原子、窒素原子および珪素原子のいずれかの原子を含む炭素数1～12の基を示し、 R^4 は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、またはエポキシ基、アミノ基、イソシアナート基、水酸基およびカルボキシル基のいずれかの基を有する炭素数1～12の基を示す。 n は0～5の整数である。]

で表される単量体の一種または二種以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

- [7] グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体が、[I]アクリル酸及びその誘導体、[II]メタアクリル酸類及びその誘導体、[III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン、[IV]スチレン及びその誘導体から選ばれる一種または二種以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

- [8] グラフト共重合体の主鎖を形成する単量体が、下記A群から選択される一種以上と下記B群から選択される一種以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

A群; [V]無水マレイン酸及びその置換体、[VI]マレイン酸及びそのエステル、[VII]マレイミド及びその置換体

B群; [I]アクリル酸及びその誘導体、[II]メタアクリル酸類及びその誘導体、[III]ビニルエステル及びその誘導体またはアルコキシビニルシラン、[IV]スチレン及びその誘導体、[VIII] α -オレフィン

- [9] エンジニアリングプラスチックが、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、シンジオタクチックポリスチレン、およびポリフェニレンスルフィドから選ばれるものである、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [10] 配合量が、グラフト共重合体1質量部に対して、エンジニアリングプラスチックが1～1000質量部である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [11] さらにポリオレフィンを含む樹脂組成物であって、配合量が、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、ポリオレフィン2～50質量部、グラフト共重合体0.005～20質量部である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [12] 請求項1に記載の樹脂組成物を含むマスターバッチ。
- [13] 請求項1に記載の樹脂組成物を用いてなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L55/00(2006.01) i, C08F290/04(2006.01) i, C08L23/00(2006.01) i,
C08L101/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L55/00, C08L51/00, C08F255/00, C08F290/04, C08L23/00, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

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.
X	WO 2007/091478 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 August, 2007 (16.08.07), Claims; Par. Nos. [0001], [0024], [0060], [0063] (Family: none)	1-13
A	WO 03/087172 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 23 October, 2003 (23.10.03), Claims & US 2005-0171295 A1 & EP 001498434 A1	1-13
A	JP 2006-508214 A (Bazaru Porioirefin Itaria S.p.A.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims & US 2004-0102581 A1 & EP 001565524 A	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2009 (07.04.09)

Date of mailing of the international search report
21 April, 2009 (21.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050348

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-302873 A (Asahi Kasei Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims (Family: none)	1-13
P,X	WO 2008/066168 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 05 June, 2008 (05.06.08), Claims; Par. No. [0074] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L55/00(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L55/00, C08L51/00, C08F255/00, C08F290/04, C08L23/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2007/091478 A1 (出光興産株式会社) 2007.08.16, 請求の範囲、 [0001]、[0024]、[0060]、[0063] (ファミリー なし)	1 - 1 3
A	W0 03/087172 A1 (出光石油化学株式会社) 2003.10.23, 請求の範囲 & US 2005-0171295 A1 & EP 001498434 A1	1 - 1 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川上 智昭

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-508214 A (バーゼル ポリオレフィン イタリア ソシエ タ ペル アチオニ) 2006.03.09, 【特許請求の範囲】 & US 2004-0102581 A1 & EP 001565524 A	1-13
A	JP 2001-302873 A (旭化成株式会社) 2001.10.31, 【特許請求の範 囲】 (ファミリーなし)	1-13
P, X	WO 2008/066168 A1 (出光興産株式会社) 2008.06.05, 請求の範囲、 [0074] (ファミリーなし)	1-13