

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月14日(14.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/105682 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 291/00 (2006.01) C09D 151/00 (2006.01)
B01D 39/16 (2006.01) C09D 151/06 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C08J 9/24 (2006.01) C10M 171/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) C10N 30/02 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)

特願 2017-232592 2017年12月4日(04.12.2017) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 昭秀 (MORI Akihide); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 岡本 勝彦 (OKAMOTO Masahiko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 原田 勝好 (HARADA Katsuyoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山田 孝裕 (YAMADA Takahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山本周平 (YAMAMOTO Shuhei); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高橋 清 (TAKAHASHI Kiyoshi); 〒5920001 大阪府高石市高砂1丁目5番地 日本アルキルアルミ株式会社大阪工場内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/043926

(22) 国際出願日: 2017年12月7日(07.12.2017)

(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 2016-239294 2016年12月9日(09.12.2016) JP
特願 2016-239295 2016年12月9日(09.12.2016) JP
特願 2017-024876 2017年2月14日(14.02.2017) JP
特願 2017-038368 2017年3月1日(01.03.2017) JP
特願 2017-121268 2017年6月21日(21.06.2017) JP
特願 2017-182494 2017年9月22日(22.09.2017) JP

(54) Title: GRAFT COPOLYMER-CONTAINING SOLID PRODUCT AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: グラフトコポリマー含有固形物およびその用途

(57) Abstract: [Problem] To provide a core-shell type graft copolymer which substantially retains the physical properties and shape of a raw material polymer, and has a high proportion of various functional groups introduced only to the surface thereof. [Solution] This core-shell type polymer solid product contains a graft copolymer (C) having a main chain portion derived from a precursor polymer (A) and a graft portion derived from a polymer (B), wherein a core portion (a) of the solid product contains the main chain portion derived from (A), a shell portion (b) of the solid product contains the graft portion derived from (B), and the solid product satisfies requirement (I). Requirement (I): When infrared absorption spectroscopic measurement is performed on cross-sections passing through the center (x) of the solid product, a point (z) on the surface of the solid product where the distance between the center (x) and the surface is shortest, and a middle point (y) of a line connecting the center (x) and the point (z), the absorbance (Abs) satisfies: $X < 0.01$; $Y < 0.01$; and $Z \geq 0.01$, where X, Y, and Z represent the values of Abs (key band of the polymer (B)) / Abs(key band of the polymer (A)) at the center (x), the middle point (y), and the point (z), respectively.

(57) 要約: [課題] 原料ポリマーの物性や形状を実質的に保持したまま、ポリマーの表面だけに種々の官能基を高い割合で導入したコアシェル型グラフトコポリマーを提供する。[解決手段] 前駆体ポリマー (A) に由来する主鎖部と、ポリマー (B) に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー (C) を含むコアシェル型ポリマー固形物であり、固形物のコア部 (a) が (A) に由来する主鎖部を含み、シェル部 (b) が (B) に由来するグラフト部を含み、要件 (I) を満たすコアシェル型ポリマー固形物。要件 (I): 固形物の中心 (x)、中心 (x) から表面までの距離が最短となる表面の点 (z)、および中心 (x) と点 (z) とを結ぶ線分の中点 (y) を通る断面の赤外吸収分光測定において、吸光度 (Abs) が以下の関係を満たす。 $X < 0.01$ $Y < 0.01$ $Z \geq 0.01$ X、Y、Z は、それぞれ、中心 (x)、中点 (y)、点 (z) における、Abs (ポリマー (B) のキーバンド) / Abs (ポリマー (A) のキーバンド) の値である。



山村 清(YAMAMURA Kiyoshi); 〒5920001 大阪府高石市高砂 1 丁目 5 番地 日本アルキルアルミ株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 鈴木 孝太郎(SUZUKI Koutarou); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 関 亮一(SEKI Ryouichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松永 慎也(MATSUNAGA Shinya); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特 許 業 務 法 人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： グラフトコポリマー含有固形物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、グラフトコポリマー含有固形物およびその用途に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン、耐薬品性、機械特性など多くの優れた特長を持つ一方で、非極性ポリマーであるために、極性物質との親和性が低いという欠点を有する。この欠点を克服するために、従来、ポリオレフィンに炭素－炭素二重結合を有する有機カルボン酸などに由来する極性基を、有機過酸化物を開始剤としたグラフト反応により付与してポリオレフィンを変性する方法が利用されている。

[0003] このようなポリオレフィンの変性には、ポリオレフィンに変性剤を配合し、押出成形機等を用いてポリオレフィンを溶融状態で押出して高温、高せん断下で変性する方法（溶融法）、あるいはポリオレフィンを溶媒に溶解し、この溶液に変性剤を配合してポリオレフィンの変性を行う方法（溶液法）等が採用されている。

[0004] しかしながら、溶融法においては、特に、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテンなど、3級炭素を含有するポリオレフィンにおいては、当該3級炭素の部位において分解が発生しやすい。また、ポリエチレンやエチレンを主成分とする重合体など、2級炭素を含有するポリオレフィンにおいては、当該2級炭素の部位において架橋が発生しやすい。炭素－炭素結合を有する有機カルボン酸などをグラフトさせる反応はグラフト反応であるため、高いグラフト量を有する変性ポリオレフィンを得ようとする場合に、分解あるいは架橋反応は一層顕著になる。したがって、溶融法においてはグラフト量と分子量を両立させることが困難である。

[0005] また、溶液法においては、溶融法よりも反応温度を低く設定することにより分解あるいは架橋反応を抑制することは原理的には可能であるが、一方で

は、そのような低温での反応条件においては、一般に、溶液粘度が非常に高くなり、攪拌が困難になるなどの問題がある。このため、溶液法においても、グラフト量と分子量は両立することは困難である。

[0006] これら従来の変性方法によって得られる変性ポリマーは、変性前後で原料ポリマーの一部物性が著しく変化する。例えば変性前後で原料ポリマーの形状を保持できず、また架橋や分解に伴って分子量が著しく変化してしまう。このため原料ポリマーの特長ある物性を維持したまま、ポリマーの表面だけを改質したい場合などには不向きであった。

[0007] さらに、従来公知のポリマー表面改質方法である表面コーティング、あるいは電子線照射やコロナ処理などは、十分な表面官能基量を付与することが困難な上、時間経過や表面洗浄などの使用環境によって官能基量が減少するといった問題があった。

[0008] グラフト量と分子量を両立した検討事例としては、ポリオレフィン重合体の溶融点以下の温度で変性する固相変性法が検討されている（特許文献1）。ところが、これらの固相変性法においてはグラフト量を高くするために、固体と親和性の良い溶媒を使用するため、結果として固相内部まで均一にグラフトした構造かつ分子量も変化する傾向があり、物性を維持したままポリマー表面のみに官能基をグラフトしたい場合などには不向きである。

[0009] グラフト技術において、特に分子量を維持しようとする検討事例としては、アルキルホウ素を開始剤とするポリマーへのグラフト重合が検討されている（特許文献2、非特許文献1、2）。

[0010] さらに、ポリオレフィンは、種々の技術分野において用いられている。

[0011] 例えば、従来、塗料材料は様々な用途の表面を保護する目的で使用されてきており、ウレタン塗料は各種産業用機械、自動車、建材、家電用途等広範囲で使用されている。特に産業用機械、自動車、建材用途において、プラスチックや金属、ガラスなどと接触し、摺動する部分に使用されるウレタン塗料においては、優れた摺動性、耐摩耗性が求められている。また、近年の地球環境保護の観点、溶剤吸引による人体への影響等、労働安全衛生の面から

、溶剤を用いた塗料よりも水を用いた塗料が多く使用される。塗料の摺動性、耐摩耗性の改善に関しては、これまでに種々の検討がなされてきた。

[0012] 摺動性、耐摩耗性改善という観点では、粘度平均分子量が10万～1000万であるなどの所定の特性を有する超高分子量ポリエチレンパウダーを塗料原料に添加することで、摺動性、耐傷性を改良した技術が知られている（特許文献3）。また、ポリテトラフルオロエチレン及び鱗片状の固体潤滑材を塗料に添加することで、摺動性、耐摩耗性を改良した技術が開示されている（特許文献4）。

[0013] これらの方法を用いることで、確かに塗膜の摩擦係数が低下し、耐傷性や耐摩耗性の向上が認められる。しかしながら、塗膜と超高分子量ポリエチレンパウダーやポリテトラフルオロエチレンとの界面密着が弱いので、耐摩耗性は未だ満足できるものではなく、改良の余地がある。さらに、水性塗料への添加においては、添加剤と水との分散性が悪く、超高分子量ポリエチレンパウダーの場合は水面への浮上、ポリテトラフルオロエチレンの場合においては、沈降し、取扱い性が悪いという課題が残る。

[0014] また例えば、従来、硬化性エポキシ樹脂は、耐熱性、電気特性、機械的特性等に優れていることから、電気電子材料、塗料、接着剤、繊維強化複合材料等として幅広く使用されている。また、硬化性フェノール樹脂は、機械的特性、電気特性、耐熱性および接着性に優れており、ディスクパッドやドラムブレーキ用ライニング等の摩擦材用バインダーとして使用されている。これらの用途では、プラスチックや金属、ガラスなどと接触し、摺動する部分においては、優れた摺動性、耐摩耗性が求められている。

[0015] 摺動性、耐摩耗性改善という観点では、前述した特許文献3記載の技術が知られているが、前述した問題がある。また、紫外線硬化性樹脂と共にシリコンオイル等の潤滑性付与剤を含む潤滑性被膜形成用組成物が開示されている（特許文献5）が、例えば、熱分解により当該組成物に含まれる低分子シロキサンが析出することで様々な不良を引き起こす等の問題がある。

[0016] また例えば、強化繊維基材に樹脂を含浸させた繊維強化複合材料は、軽量

性と力学物性を兼ね備えた材料として幅広い用途に用いられている。中でも炭素繊維基材に熱硬化性樹脂を含浸させた炭素繊維強化複合材料は、比強度、比剛性、耐熱性に優れており、航空機の構造部材、風力発電の羽根、自動車部材、電子機器の筐体（ハウジング）、スポーツ用品の部材などの広い用途に展開され、その需要は年々増加しつつある。

[0017] 繊維強化複合材料を構成するマトリックス樹脂には、含浸性や耐熱性に優れる熱硬化性樹脂が用いられることが多い。このような熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラニン樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが使用されている。中でもエポキシ樹脂は、耐熱性、成形性に優れ、炭素繊維複合材料にしたときに高い力学物性が得られるため、幅広く利用されている。

[0018] 繊維強化複合材料を製造する方法としては、製品の様態や要求物性に応じて様々な方法が適用されるが、炭素繊維にマトリックス樹脂として熱硬化性樹脂を含浸させたシート状の中間材料（プリプレグ）を用いる方法が最も一般的である。複数枚のプリプレグを任意の方向に積層し、加熱により樹脂を硬化させることで、高い比強度、比剛性、耐熱性を有する繊維強化複合材料を製造することができる。

[0019] 中でも炭素繊維複合材料は、炭素繊維の高い力学物性を最大限に活かすため、硬化後のマトリックス樹脂の強度と剛性（弾性率）を高める方向で検討されてきた。しかしながら、高剛性のマトリックス樹脂は靱性が低いため、衝撃など外力によってマトリックス樹脂に亀裂が生じることがあり、実使用において安全性、耐久性に問題があった。特にプリプレグを積層した複合材料では、層間破壊による力学物性の低下が問題であり、層間破壊靱性を改良する様々な方法が検討されてきた。中でも層間にマトリックス樹脂とは異なる材料を分散させ、応力の負荷により生じた破壊エネルギーを吸収させる手法が多く提案されてきた。

[0020] 一例として、マトリックス樹脂にポリアミド粒子を分散させる技術が提案されている（特許文献6）。しかしながら、ポリアミドは吸湿により力学物

性が低下する性質を有するため、繊維強化複合材料の力学物性が経時的に変化する問題があった。また、マトリックス樹脂にシリコーン粒子やウレタン粒子を分散させ、せん断モード（モードII）の層間破壊靱性を改良する技術が提案されている（特許文献7、8）。しかしながら、層間破壊靱性の改良に十分な効果を得るためにポリマー粒子の添加量を増やすと、繊維強化複合材料の特長である比強度・比剛性の低下やプリプレグのハンドリング性の低下などの問題があった。また、マトリックス樹脂にベンゾオキサジン環を有する化合物とポリエーテルスルホン粒子を含む熱硬化性樹脂を用いた繊維強化複合材料が提案されている（特許文献9）。ただし、ポリアミド粒子を分散させた複合材料に比べ、若干の効果が認められるにとどまり、層間破壊靱性は充分ではなかった。

[0021] また、一例として、マトリックス樹脂に超高分子量ポリエチレン粒子を分散させる技術が提案されており（特許文献10）、層間破壊靱性の向上が報告されているが、さらなる改良の要望が依然としてあった。

[0022] また例えば、親水性の多孔質シートは、例えば、各種産業用機械、自動車および建材用途等で使用される、濾過フィルター、吸着緩衝材、溶液保持材、セパレーターシートとして有用である。このような多孔質シートとしては、焼結シートが知られている。

[0023] ポリオレフィン粒子を焼結して焼結シートを得ることができるが、未変性のポリオレフィン粒子は非極性であるため、未変性のポリオレフィン粒子を焼結して得た焼結シートは親水性に乏しい。

[0024] 一方、ポリオレフィン粒子の変性方法としては、過酸化物を使用する方法や、電子線照射によって発生したラジカルと反応基とを反応させる方法（特許文献11）がある。これらの方法で得た変性ポリオレフィン粒子は、ポリオレフィンの架橋反応が進行しているため、焼結シートの製造には適していない。

[0025] 親水性を持つポリオレフィン粒子の焼結シートの作製方法としては、ポリオレフィン粒子を焼結させた後に、変性やプラズマ処理をする方法（特許文

献 1 2、1 3)、ポリオレフィン粒子に親水性粒子をミキサーで混ぜた後に焼結する方法（特許文献 1 4）がある。しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献 1 2～1 4 に例示される方法では、製造工程において生じるポリオレフィンの架橋反応によって、焼結シートの強度の大幅低下を引き起こす場合があり、改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0026] 特許文献1：国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 9 4 6 1 号

特許文献2：米国公開公報第 3 1 4 1 8 6 2 号

特許文献3：特開 2 0 1 3 - 1 7 0 2 3 1 号公報

特許文献4：特開平 9 - 1 1 1 1 7 9 号公報

特許文献5：特開 2 0 0 4 - 1 7 6 0 5 4 号公報

特許文献6：特開 2 0 0 9 - 2 2 1 4 6 0 号公報

特許文献7：特開 2 0 1 1 - 0 5 7 9 0 7 号公報

特許文献8：特開 2 0 1 2 - 1 9 3 3 2 2 号公報

特許文献9：特開 2 0 1 4 - 0 0 9 2 8 0 号公報

特許文献10：国際公開第 2 0 1 6 / 1 3 6 5 4 0 号

特許文献11：特開 2 0 1 1 - 0 8 0 0 1 3 号公報

特許文献12：特開 2 0 1 6 - 1 9 4 0 6 5 号公報

特許文献13：特許第 5 8 0 5 9 3 1 号公報

特許文献14：特許第 3 6 8 6 1 7 2 号公報

非特許文献

[0027] 非特許文献1：MACROMOLECULES： vol 38, 8966-8970 (2005)

非特許文献2：Journal of Polymer Science Part A： vol 47, 6163-6167 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0028] 特許文献2ではポリマーと親和性が高い溶媒を用いて溶液中にてグラフト反応を行っているため、原料ポリマーの形状を保持できない。また、非特許文献1ではポリプロピレンへの無水マレイン酸グラフト反応のみ例示されており、ポリプロピレンと親和性が高い有機溶媒中で固相変性させていることから、特許文献1と同様に固相内部まで均一にグラフトされている。さらに非特許文献2ではポリマーの表面修飾法として例示されているが、得られたポリマーの分子構造に関しては言及されず、またグラフト化率も低い。
- [0029] このように従来のアルキルホウ素を開始剤とするポリマーへのグラフト反応に関しては、官能基をポリマーの表面だけに、しかも高グラフト化率を実現できたコアシェル型グラフトコポリマーを創出するまでには至っていない。
- [0030] また、このように従来のアルキルホウ素を開始剤とするポリマーへのグラフト反応に関しては、官能基をポリマーの中心部よりも表面付近に、しかも高グラフト化率を実現できた傾斜型グラフトコポリマーを創出するまでには至っていない。
- [0031] そこで、本発明が目的とするところは、原料ポリマーの物性や形状を実質的に保持したまま、ポリマーの表面だけに種々の官能基を高い割合で導入したコアシェル型グラフトコポリマーを提供することである。
- [0032] また、本発明が目的とするところは、原料ポリマーの物性や形状を実質的に保持したまま、ポリマーの中心部よりも表面付近に種々の官能基を高い割合で導入した傾斜型グラフトコポリマーを提供することである。
- [0033] また、本発明が目的とするところは、水性塗料への分散性が良く、耐摩耗性に優れた皮膜を形成可能な塗料組成物および水性分散体組成物、耐摩耗性に優れた硬化物を得ることのできる硬化性樹脂組成物および前記硬化性樹脂組成物を用いた摺動部品、ならびに優れた層間破壊靱性と耐熱性とを兼ね備える繊維強化複合材料および前記プリプレグを用いた繊維強化複合材料を提供することである。

[0034] また、本発明が目的とするところは、親水性および強度の高い焼結シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0035] 本発明者らは、上記状況を鑑み鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

[0036] すなわち、本発明は、次の〔１〕～〔３８〕に関する。

[0037] 〔１〕前駆体ポリマー（Ａ）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（Ａ）とは異なるポリマー（Ｂ）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（Ｃ）を含むコアシェル型ポリマー固形物であり、その固形物のコア部（ａ）が前駆体ポリマー（Ａ）に由来する主鎖部を含み、かつ、シェル部（ｂ）がポリマー（Ｂ）に由来するグラフト部を含み、さらに下記要件（１）を満たす、コアシェル型ポリマー固形物。

[0038] 要件（１）：前記固形物の中心（ｘ）、中心（ｘ）から表面までの距離が最短となる表面の点（ｚ）、および中心（ｘ）と点（ｚ）とを結ぶ線分の中点（ｙ）を通る断面の赤外吸収分光測定において、中心（ｘ）、中点（ｙ）および点（ｚ）における吸光度（ Abs ）が、以下の関係を満たす。

[0039] $X < 0.01$

$Y < 0.01$

$Z \geq 0.01$

但し、

X は、中心（ｘ）における、 Abs （ポリマー（Ｂ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（Ａ）のキーバンド）の値であり、 Y は、中点（ｙ）における、 Abs （ポリマー（Ｂ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（Ａ）のキーバンド）の値であり、 Z は、点（ｚ）における、 Abs （ポリマー（Ｂ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（Ａ）のキーバンド）の値である。

[0040] 〔２〕粒子（Ｓ）であり、その平均粒径が $0.0001\text{ mm} \sim 1000\text{ mm}$ である前記〔１〕に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[0041] 〔３〕平均厚みまたは径が、 $0.0001\text{ mm} \sim 50\text{ mm}$ の成形加工品で

ある前記〔１〕に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[0042] 〔４〕前記前駆体ポリマー（Ａ）が、炭素数２～１８の α -オレフィンから選ばれる１種または２種以上の α -オレフィンからなる重合体である前記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[0043] 〔５〕前記ポリマー（Ｂ）が、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（ｂ１）を少なくとも１種含むモノマー成分の重合体である前記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[0044] 〔６〕以下の式で示すグラフト化率（％）が、１％以上１５０％以下である前記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[0045] グラフト化率（％）

$$= [\text{ポリマー（Ｂ）の質量} / \text{前駆体ポリマー（Ａ）の質量}] \times 100$$

〔７〕前駆体ポリマー（Ａ）を含有する固形物に対し、その形状を保持したまま前記ポリマー（Ａ）とは異なるポリマー（Ｂ）をグラフトし、前記ポリマー（Ａ）に由来する構造単位を含むコア部（ａ）と、前記ポリマー（Ｂ）に由来する構造単位を含むシェル部（ｂ）とを有する固形物を製造する前記〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のコアシェル型ポリマー固形物の製造方法。

[0046] 〔８〕前記前駆体ポリマー（Ａ）を含有する固形物は、その平均粒径が０．０００１ｍｍ～１０００ｍｍの粒子である前記〔７〕に記載のコアシェル型ポリマー固形物の製造方法。

[0047] 〔９〕前記前駆体ポリマー（Ａ）を含有する固形物は、その平均厚みまたは径が０．０００１ｍｍ～５０ｍｍの成形加工品である前記〔７〕に記載のコアシェル型ポリマー固形物の製造方法。

[0048] 〔１０〕前記〔１〕、〔４〕、〔５〕または〔６〕に記載のコアシェル型ポリマー固形物である粒子（Ｓ）（ただし、前記要件（１）における「固形物の中心（ｘ）」は、「粒子（Ｓ）の中心（ｘ）」となる）と、水とを含有

する水性分散体組成物。

[0049] [11] 前記粒子(S)の平均粒径が、 $150\mu\text{m}$ 以下である前記[10]に記載の水性分散体組成物。

[0050] [12] 前記[10]または[11]に記載の水性分散体組成物を含有する塗料組成物。

[0051] [13] ウレタン樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる1種以上をさらに含有する前記[12]に記載の塗料組成物。

[0052] [14] 前記[12]または[13]に記載の塗料組成物から形成された皮膜。

[0053] [15] 前記[12]または[13]に記載の塗料組成物を、木質材料、建築材料、土木材料、自動車材料、端末用材料、電気電子材料、OA機器用材料、スポーツ用具材料、はきもの材料、繊維植毛材料または包装材料からなる基体に塗布してなる、皮膜形成物。

[0054] [16] 前記[1]、[4]、[5]または[6]に記載のコアシェル型コポリマー固形物である粒子(S)(ただし、前記要件(1)における「固形物の中心(x)」は、「粒子(S)の中心(x)」となる)と、硬化性樹脂(D)と、硬化剤(E)とを含有する硬化性樹脂組成物。

[0055] [17] 前記粒子(S)の平均粒径が、 $150\mu\text{m}$ 以下である前記[16]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0056] [18] 前記硬化性樹脂(D)が、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂から選ばれる1種以上を含む前記[16]または[17]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0057] [19] 前記[16]～[18]のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[0058] [20] 前記[16]～[18]のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物または前記[19]に記載の硬化物を用いた摺動部品。

[0059] [21] 強化繊維(F)および樹脂組成物(G)を含むプリプレグであって、前記樹脂組成物(G)が、前記[1]、[4]、[5]または[6]に

記載のコアシェル型ポリマー固形物である粒子（S）（ただし、前記要件（1）における「固形物の中心（x）」は、「粒子（S）の中心（x）」となる）を0.1～20質量%含み、かつ熱硬化性樹脂（H）および硬化剤（I）を含む、プリプレグ。

[0060] [22] 前記粒子（S）が、非架橋体または架橋体である前記[21]に記載のプリプレグ。

[0061] [23] 前記粒子（S）の平均粒径が、150 μm 以下である前記[21]または[22]に記載のプリプレグ。

[0062] [24] 前記強化繊維（F）が、炭素繊維である前記[21]～[23]のいずれか1項に記載のプリプレグ。

[0063] [25] 前記熱硬化性樹脂（H）がエポキシ樹脂であり、前記硬化剤（I）がエポキシ硬化剤である前記[21]～[24]のいずれか1項に記載のプリプレグ。

[0064] [26] 前記[21]～[25]のいずれか1項に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

[0065] [27] 少なくとも、前記[1]、[4]、[5]または[6]に記載のコアシェル型ポリマー固形物である粒子（S）（ただし、前記要件（1）における「固形物の中心（x）」は、「粒子（S）の中心（x）」となる）を焼結してなる焼結シート。

[0066] [28] 前記粒子（S）の平均粒径が、150 μm 以下である前記[27]に記載の焼結シート。

[0067] [29] 前記[27]または[28]に記載の焼結シートからなる、濾過フィルター、加湿エレメントまたはプリンター用インク吸収体。

[0068] [30] 前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（C）を含む傾斜型ポリマー固形物であり、前記固形物の中心（x）、中心（x）から表面までの距離が最短となる表面の点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の中点（y）を通る断面の赤外吸収分光測定に

において、中心（ x ）、中点（ y ）および点（ z ）における吸光度（ Abs ）が、以下の関係を満たす傾斜型ポリマー固形物。

$$[0069] \quad X \geq 0.01$$

$$Y \geq 0.01$$

$$Z \geq 0.01$$

且つ、

$$X < Y < Z$$

但し、

X は、中心（ x ）における、 Abs （ポリマー（ B ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（ A ）のキーバンド）の値であり、 Y は、中点（ y ）における、 Abs （ポリマー（ B ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（ A ）のキーバンド）の値であり、 Z は、点（ z ）における、 Abs （ポリマー（ B ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（ A ）のキーバンド）の値である。

[0070] [31] 平均粒径が、 $0.0001\text{ mm} \sim 1000\text{ mm}$ の粒子である前記 [30] に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[0071] [32] 平均厚みまたは径が、 $0.0001\text{ mm} \sim 50\text{ mm}$ の成形加工品である前記 [30] に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[0072] [33] 前記前駆体ポリマー（ A ）が、炭素数 $2 \sim 18$ の α -オレフィンから選ばれる1種または2種以上の α -オレフィンからなる重合体である前記 [30] ～ [32] のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[0073] [34] 前記ポリマー（ B ）が、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体を少なくとも1種含むモノマー成分の重合体である前記 [30] ～ [33] のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[0074] [35] 以下の式で示すグラフト化率（％）が、1％以上150％以下である前記 [30] ～ [34] のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[0075] グラフト化率（％）

$$= [\text{ポリマー（B）の質量} / \text{前駆体ポリマー（A）の質量}] \times 100$$

〔36〕前駆体ポリマー（A）を含有する固形物に対し、その形状を保持したまま前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）をグラフトする前記〔30〕～〔35〕のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物の製造方法。

[0076] 〔37〕前記前駆体ポリマー（A）を含有する固形物は、その平均粒径が0.0001mm～1000mmの粒子である前記〔36〕に記載の傾斜型ポリマー固形物の製造方法。

[0077] 〔38〕前記前駆体ポリマー（A）を含有する固形物は、その平均厚みまたは径が0.0001mm～50mmの成形加工品である前記〔36〕に記載の傾斜型ポリマー固形物の製造方法。

発明の効果

[0078] 本発明によれば、ポリマーの表面だけに種々の官能基を高い割合で導入したコアシェル型グラフトコポリマーによって、原料ポリマーの特徴を生かしたまま、原料ポリマーのままでは困難であった他材料との親和性を発現させることが期待される。

[0079] 本発明によれば、ポリマーの中心部よりも表面付近に種々の官能基を高い割合で導入した傾斜型グラフトコポリマーによって、原料ポリマーの特徴を生かしたまま、原料ポリマーのままでは困難であった他材料との親和性を発現させることが期待される。

[0080] また、所定の特性を有する粒子（S）を用いることで、本発明によれば、水性塗料への分散性が良く、耐摩耗性および摺動性に優れた皮膜を形成可能な塗料組成物および水性分散体組成物、耐摩耗性および摺動性に優れた硬化物を得ることのできる硬化性樹脂組成物および前記硬化性樹脂組成物を用いた摺動部品、ならびに優れた層間破壊靱性と耐熱性とを兼ね備える繊維強化複合材料が得られるプリプレグおよび前記プリプレグを用いた繊維強化複合材料を提供することができる。

[0081] また、所定の特性を有する粒子（S）を用いることで、本発明によれば、親水性および強度の高い焼結シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0082] [図1]図1は、ポリマー固形物における各点を説明する模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0083] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0084] 「ポリマー固形物」

本発明はコアシェル型ポリマー固形物に関し、前記固形物は、前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（C）を含み、その固形物のコア部（a）が前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部を含み、かつ、シェル部（b）がポリマー（B）に由来するグラフト部を含み、さらに下記要件（I）を満たす。

[0085] 要件（I）：前記固形物の中心（x）、中心（x）から表面までの距離が最短となる表面の点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の中点（y）を通る断面の赤外吸収分光測定において、中心（x）、中点（y）および点（z）における吸光度（ A_{bs} ）が、以下の関係を満たす。

[0086] $X < 0.01$

$Y < 0.01$

$Z \geq 0.01$

なお、Zの上限は、特に限定されないが、通常は100、好ましくは80、より好ましくは50、さらに好ましくは30である。

[0087] また、本発明は傾斜型ポリマー固形物にも関し、前記固形物は、前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（C）を含み、例えば、前駆体ポリマー（A）に、（A）の形状を保持したまま（A）とは異なるポリマー（B）をグラフトさせて成るグラフトコポリマー（C）である。ここで、前記固形物の中心（x）、中心（x）から表面までの距離が最短となる表面の点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の中点（y）を通る断面の赤外吸収分光測定において、中心（x）、中点（y）お

よび点（z）における吸光度（A b s）が、以下の関係を満たす。

[0088] $X \geq 0.01$

$Y \geq 0.01$

$Z \geq 0.01$

且つ、

$X < Y < Z$

なお、Zの上限は、特に限定されないが、通常は100、好ましくは80、より好ましくは50、さらに好ましくは30である。

[0089] 但し、上記コアシェル型および傾斜型ポリマー固形物の発明において、

Xは、中心（x）における、A b s（ポリマー（B）のキーバンド）／A b s（ポリマー（A）のキーバンド）の値であり、

Yは、中点（y）における、A b s（ポリマー（B）のキーバンド）／A b s（ポリマー（A）のキーバンド）の値であり、

Zは、点（z）における、A b s（ポリマー（B）のキーバンド）／A b s（ポリマー（A）のキーバンド）の値である。

[0090] なお、A b s（ポリマー（A）のキーバンド）は、ポリマー（A）のキーバンドにおける吸光度を、A b s（ポリマー（B）のキーバンド）は、ポリマー（B）のキーバンドにおける吸光度を意味する。測定条件の詳細は実施例に記載する。

[0091] キーバンドは、赤外吸収分光測定における、各ポリマーの官能基の特徴的な赤外吸収から選択される。各ポリマーの特徴的な赤外吸収は複数存在するが、ポリマー（A）とポリマー（B）との組み合わせを考慮し、識別が容易である吸収をキーバンドとする。

[0092] ポリマー（A）としては後述するようにポリオレフィンを使用することができ、例えばエチレン重合体であればC H₂変角振動、プロピレン重合体やエチレン・プロピレン共重合体であればC H₃変角振動がキーバンドになりうる。プロピレン・ブテン共重合体であればC H₃変角振動がキーバンドになりうる（例えば後述の実施例F4）が、ポリマー（B）による影響が考慮される

場合は、 CH_2 変角振動をキーバンドに選択しうる（例えば後述の実施例 F 5）。ブテンを主成分とする重合体や、4-メチルペンテン-1を主成分とする重合体についても、 CH_3 変角振動がキーバンドになりうる。

[0093] 他には例えば環状オレフィン重合体の場合は CH_2 変角振動、EPDMの場合はプロピレンの CH_3 変角振動、芳香族オレフィン重合体の場合は芳香環に特徴的なバンドをキーバンドとして用いうる。

[0094] ポリマー（A）としては後述するようにポリオレフィン以外の重合体等も用いられうる。その場合も、キーバンドは各ポリマーの特徴的な赤外吸収から選択される。例えばポリカーボネートであれば $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が挙げられる。

[0095] ポリマー（B）は後述するようにポリマー（A）とは異なる。ポリマー（B）のキーバンドは、各ポリマーの官能基の特徴的な赤外吸収から選択され、かつ、前述したように、ポリマー（A）のキーバンドとの識別が容易であるものが選択される。

[0096] 具体的には例えば、カルボキシル基含有ポリマーであれば $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、水酸基含有ポリマーであれば $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動、アミンであれば $\text{N}-\text{H}$ 伸縮振動、アミド基含有ポリマーであれば $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が挙げられる。

[0097] また、ポリマー固形物の中心（x）とは、ポリマー固形物の重心を意味し、例えば以下に説明する粒子（S）の場合は、粒子（S）の中心（x）とは、粒子（S）の重心を意味する。図1（a）は、ペレットにおける中心（x）、中点（y）および点（z）を説明する断面図であり、図1（b）は、フィルムにおける前記各点を説明する断面図である。

[0098] 本発明のコアシェル型ポリマー固形物は、粒子状であることが好ましく、以下では粒子状のコアシェル型ポリマー固形物を「粒子（S）」ともいう。すなわち、粒子（S）は、前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（C）を含むコアシェル型ポリマー固形物であり、その固形物のコア部（a）が前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部を含み、か

つ、シェル部（b）がポリマー（B）に由来するグラフト部を含む。

[0099] この場合、粒子（S）は、粒子（S）の中心（x）、中心（x）から表面までの距離が最短となる表面の点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の中点（y）を通る断面の赤外吸収分光測定において、中心（x）、中点（y）および点（z）における吸光度（Abs）が、前記関係（ $X < 0.01$ 、 $Y < 0.01$ 、 $Z \geq 0.01$ ）を満たす。

[0100] すなわち、粒子（S）の中心部は前駆体ポリマー（A）で構成され、粒子（S）の表面部はグラフト部が存在している。後述する製法によれば、前駆体ポリマー粒子の表面にグラフト反応が生じ、表面部がグラフト化した粒子（S）が形成される。

[0101] 粒子表面部が効率的にグラフト化されることで、分散性の優れた粒子（S）が得られる。すなわち粒子（S）が要件（I）を満たすことで、分散性に優れた水性分散体組成物が得られる。また、粒子表面部が効率的にグラフト化されることで、後述する硬化性樹脂（D）と粒子（S）との界面密着性が向上し、耐摩耗性に優れた硬化性樹脂組成物が得られ、さらにそれを用いた摺動部品が得られる。また、粒子表面部が効率的にグラフト化されることで、後述する熱硬化性樹脂（H）と粒子（S）との界面密着性が向上し、層間破壊靱性を改善し、かつ高い耐熱性を兼ね備える繊維強化複合材料が得られる。

[0102] ＜前駆体ポリマー（A）＞

前駆体ポリマー（A）としてはポリオレフィンを使用することができる。ポリオレフィンとしては、例えば、炭素数2～18の α -オレフィンから選ばれる1種または2種以上の α -オレフィンからなる重合体が採用される。前記重合体の例としては、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、2-メチルブテンー1、3-メチルブテンー1、ヘキセンー1、3-メチルペンテンー1、4-メチルペンテンー1、3,3-ジメチルブテンー1、ヘプテンー1、メチルヘキセンー1、ジメチルペンテンー1、トリメチルブテンー1、エチルペンテンー1、オクテンー1、メチルペンテンー1、ジ

メチルヘキセン-1、トリメチルペンテン-1、エチルヘキセン-1、メチルエチルペンテン-1、ジエチルブテン-1、プロピルペンテン-1、デセン-1、メチルノネン-1、ジメチルオクテン-1、トリメチルヘプテン-1、エチルオクテン-1、メチルエチルヘプテン-1、ジエチルヘキセン-1、ドデセン-1およびヘキサドデセン-1等の α -オレフィンの単独重合体、あるいは共重合体を挙げることができる。

[0103] 前記共重合体としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・ブテンランダム共重合体、プロピレン・ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・ブテンランダム共重合体、4-メチルペンテン-1とプロピレンとのランダム共重合体、4-メチルペンテン-1とヘキセン-1とのランダム共重合体、4-メチルペンテン-1とデセン-1とのランダム共重合体、4-メチルペンテン-1とテトラデセンとのランダム共重合体、4-メチルペンテン-1とヘキサデセン-1とのランダム共重合体、4-メチルペンテン-1とオクタデセン-1とのランダム共重合体、および4-メチルペンテン-1とヘキサデセン-1とオクタデセン-1とのランダム共重合体が挙げられる。

[0104] これらのうち、好ましい重合体として、エチレンを主成分とする重合体、プロピレンを主成分とする重合体、ブテンを主成分とする重合体、4-メチルペンテン-1を主成分とする重合体が挙げられる。これらの中でも、エチレンを主成分とする重合体が好ましい。

[0105] なお、あるモノマーを主成分とする重合体とは、全モノマー由来の構成単位100モル%中、当該主成分モノマー由来の構成単位の含有量が、通常は60モル%以上、好ましくは80モル%以上の重合体をいう。

[0106] また、前記ポリオレフィン、環状オレフィン、非共役ジエン、芳香族オレフィンを主成分とする重合体であってもよく、これらのオレフィンは、1種単独で使用しても2種以上を使用してもよく、モノマーとなるオレフィン由来の構成単位の含有量は、通常は50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。

- [0107] 本発明においては、エチレン、プロピレン、ブテンー１、４－メチルペンテンー１、３－メチルブテンー１、ヘキセンー１、オクテンー１などのほか、テトラシクロドデセン、ノルボルネン、スチレンの単独重合体または共重合体を好ましく用いることができる。
- [0108] 上記以外のオレフィンとして、例えば、５－エチリデンノルボルネン、５－メチルノルボルネン、５－ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、１，４－ペンタジエンなどの非共役ジエンを用いたエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）なども好適に用いられる。
- [0109] 上記ポリオレフィンは１種単独でまたは２種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0110] また、これらのポリオレフィンは、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。
- [0111] 前駆体ポリマー（Ａ）としては、前記ポリオレフィンの他、エチレン・極性基含有ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ＡＢＳ）、共役ジエン系ゴム、スチレン系ゴム、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は１種または２種以上を含有させることができ、好ましくはスチレン系ゴムであり、具体的にはスチレン・ブタジエン・スチレン系のＳＢＳラバー、スチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン系のＳＢＢＳラバー、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のＳＥＢＳラバーなどが挙げられる。
- [0112] 前駆体ポリマー（Ａ）は粉体やペレットなどの粒子形状の他、フィルムやシート、繊維、不織布などの形状でもよく、また、前記粉体やペレット等の粒子の焼成体であってもよく、各種成形加工から得られた形状のポリマーを

用いることができる。

[0113] 前駆体ポリマー（A）としては粒子形状のポリマーを用いることができ、好ましくは平均粒径が $150\mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは後述する粒子（S）の平均粒径と同様である。

[0114] なお、本明細書においては、以後、炭素数2～18の α -オレフィンから選ばれる1種または2種以上の α -オレフィンからなる重合体のことを「ポリオレフィン樹脂」、あるいは単に「ポリオレフィン」ということがある。

[0115] 前駆体ポリマー（A）には、その特有の性質を変動させない限りは公知の材料を任意に含有させることができる。その場合の公知材料の配合量は、通常は20質量%以下、好ましくは10質量%以下である。

[0116] ＜ポリマー（B）＞

ポリマー（B）としては、前駆体ポリマー（A）と異なるものであれば、本発明の効果を奏する範囲において、特に制限なく用いることができる。

[0117] 例えば、前駆体ポリマー（A）に対し、ポリマー（B）を導入してグラフトコポリマー（C）を得てもよく、また、ポリマー（B）の単量体（b）を前駆体ポリマー（A）の存在下で重合する方法でポリマー（B）を導入してグラフトコポリマー（C）を得てもよい。そのうち、一つの好ましい態様としては、前駆体ポリマー（A）表面で、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b1）がグラフト重合されてポリマー（B）が形成されることにより得られるグラフトコポリマー（C）が挙げられる。

[0118] 以下、重合することによりポリマー（B）を形成し得る単量体を「単量体（b）」ということがある。ポリマー（B）としては、例えば、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b1）の重合体を好適に挙げることができる。このような単量体（b1）を用いることにより、グラフトコポリマー（C）に親水性を付与することができ、よって後述するように優れた親水性を有する焼結シートが容易に得られる。

[0119] ここで、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b1）としては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチ

レン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、窒素含有芳香族ビニル化合物、ラクタム構造含有エチレン性不飽和化合物、不飽和カルボン酸およびその誘導体、ビニルエステル化合物、ニトリル基含有不飽和化合物、塩化ビニル、ビニルシラン化合物が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

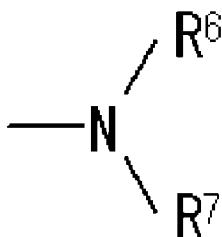
[0120] 前記極性官能基は、例えば後述する焼結シートを製造する場合は、親水性の観点から、水酸基、エポキシ基が好ましい。

[0121] 水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ）エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1，4-ジオール、グリセリンモノアルコールが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよび2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0122] アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基を有する化合物であり、このような化合物としては、例えば、次式で表されるアミノ基および置換アミノ基を少なくとも1種有するビニル系単量体が挙

げられる。

[0123] [化1]



上記式中、 R^6 は水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 R^7 は、水素原子、炭素数が1～12、好ましくは1～8のアルキル基または炭素数が6～12、好ましくは6～8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。

[0124] アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどの(メタ)アクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチル(メタ)アクリルアミンなどのアリルアミン系誘導体；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドおよびN, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドが挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、(メタ)アクリルアミドおよびN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

[0125] エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーである。エポキ

シ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシスービスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸（ナジック酸™）のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシスービスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸（メチルナジック酸™）のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1～12）、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドが挙げられる。これらの中でも、グリシジル（メタ）アクリレートおよびアリルグリシジリエーテルが好ましい。

[0126] 窒素含有芳香族ビニル化合物としては、例えば、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、N-ビニルカルバゾールが挙げられる。

[0127] ラクタム構造含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドンが挙げられる。

[0128] 不飽和カルボン酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、ナジック酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ〔2

、 2. 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の各種不飽和カルボン酸が挙げられる。

[0129] 不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば、上記不飽和カルボン酸の酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル（例：アルキルエステル）など、 $-C(=O)-X$ （ X は第15～17族元素から選ばれる原子）なる構造を有する誘導体が挙げられ、これらの具体例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、塩化（メタ）アクリロイル、（メタ）アクリルアミド、マレニルイミド、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルが挙げられる。

[0130] 上記不飽和カルボン酸およびその誘導体の中では、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリルアミド、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルが好ましい。これらの中でも、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルが特に好ましい。

[0131] ビニルエステル化合物としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 p -(t -ブチル)安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルが挙げられる。

[0132] ニトリル基含有不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリロニトリ

ル、フマロニトリル、アリルシアニド、シアノエチルアクリレートが挙げられ、これらの中でも、（メタ）アクリロニトリルが好ましい。

[0133] なお、本明細書においては、以後、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b 1）を「グラフトモノマー（b 1）」、あるいは単に「単量体（b 1）」ということがある。

[0134] グラフトコポリマー（C）や粒子（S）において、グラフト化率（具体的には、グラフトした単量体（b）のグラフト化率）は、通常は1%以上、好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上、さらに好ましくは8%以上である。グラフト化率に上限はないが、150%を超えてグラフトしてもそれに見合った効果が出ず、一方で形状が悪化するなどの傾向にあるので、150%以下が好ましく、100%以下がより好ましく、50%以下がさらに好ましい。

[0135] ここで、上記単量体（b）が2種以上用いられる場合、これら合計のグラフト化率が1%以上であることが好ましく、これらのグラフト化率の合計が好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上、さらに好ましくは8%以上である。

[0136] グラフト化率を、以下の式で示す。

[0137] グラフト化率（%）

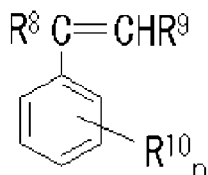
$$= \left[\frac{\text{ポリマー（B）の質量}}{\text{前駆体ポリマー（A）の質量}} \right] \times 100$$

グラフトコポリマー（C）には、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b 1）のほかに、エチレン性不飽和基を有する単量体であって上記単量体（b 1）以外の単量体（以下「単量体（b 2）」ともいう）が、グラフトされた状態でさらに含まれていてもよい。この態様では、グラフトコポリマー（C）は、前駆体ポリマー（A）に対して、単量体（b 1）由来の繰り返し単位と、単量体（b 2）由来の繰り返し単位とが導入された構造を有する。

[0138] 前駆体ポリマー（A）に任意に追加でグラフトされうる単量体（b 2）として、例えば、上記窒素含有芳香族ビニル化合物以外の芳香族ビニル化合物

が挙げられ、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0139] [化2]



上記式において、 R^8 および R^9 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基が挙げられる。また、 R^{10} はそれぞれ独立に炭素数1～3の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基、ならびに塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。また、 n は通常は0～5、好ましくは1～5の整数を表す。

[0140] このような芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレンおよび

-クロロメチルスチレンが挙げられ、これらの中でもスチレンが好ましい。

[0141] ＜グラフトコポリマー（C）＞

グラフトコポリマー（C）は、前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部と、ポリマー（B）に由来するグラフト部とを有する。グラフトコポリマー（C）は、前駆体ポリマー（A）にグラフトする単量体（b）の種類とグラフト化率によって、前駆体ポリマー（A）のままでは他材料と親和性が低かった欠点を改良することができる。

[0142] また、グラフトコポリマー（C）とその前駆体である前駆体ポリマー（A）とは、いずれも一定の形状を有する固形物であるが、どのような形状を取っていてもよい。一定の形状を有する固形物としては、例えば、粒子、粉粒体、ペレット、チップ、グラニュール、ビーズ、繊維片、不織布片、フィルム片、シート片が挙げられる。これらのうち、1種の形状を取っていてもよ

いし、複数の形状の固形物が混合されていてもよい。

[0143] また、グラフトコポリマー（C）及び／又はその前駆体ポリマー（A）を含有する固形物は、通常は0.0001mm以上、かつ1000mm以下、好ましくは0.0001mm以上、かつ800mm以下、より好ましくは0.0001mm以上、かつ100mm以下、さらに好ましくは0.0001mm以上、かつ10mm以下、ことさらに好ましくは0.001mm以上、かつ2.5mm以下、とりわけ好ましくは0.005mm以上、かつ1.5mm以下、特に好ましくは0.01mm以上、かつ0.7mm以下の平均粒径を有している。

[0144] 平均粒径の測定法としては、篩を用いた分級法、自然沈降法、遠心沈降法、コールター法（コールター原理）、動的光散乱法、画像解析法、レーザー光回折散乱法、超遠心沈降法などが知られているが、試料の形状や目的に応じて任意の測定方法を用いることが出来る。ここで本発明において、試料が粒子形状である場合には、例えば、コールター法（コールター原理）、レーザー光回折散乱法（平均粒径1mm未満の場合）、または篩を用いた分級法（平均粒径1mm以上の場合）、光学顕微鏡（平均粒径1mm以上の場合）によって平均粒径を求めることが出来る。また、試料がフィルム、シート、繊維、不織布といった形状である場合には、厚み計で測定した厚みを使用してもよく、光学顕微鏡による断面観察で求めてもよい。粉粒体の場合も、顕微鏡撮影した写真を画像解析して平均粒径を求めることが出来る。グラフトコポリマー（C）は、コア部（a）となる前駆体ポリマー（A）が上記の平均粒径を有することで、成形加工時や他材料との混合の際の取り扱いの作業性が良好となる。

[0145] 粒子（S）は、一実施態様において、通常は150 μ m以下、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは60 μ m以下、特に好ましくは40 μ m以下の平均粒径を有している。平均粒径の好ましい下限は1 μ m、より好ましくは5 μ mである。平均粒径の測定法としては、コールター法（コールター原理）を用いることができる。

[0146] グラフトコポリマー（C）及び／又はその前駆体ポリマー（A）を含有する固形物が成形加工品の場合、通常は0.0001mm以上、かつ50mm以下、好ましくは0.0001mm以上、かつ10mm以下、より好ましくは0.001mm以上、かつ2.5mm以下、さらに好ましくは0.005mm以上、かつ1.5mm以下、特に好ましくは0.01mm以上、かつ0.7mm以下の平均厚みまたは径を有している。成形方法は公知のあらゆる方法が可能である。具体的には射出成形、ブロー成形、プレス成形、カレンダー成形、押出成形、スタンピングモールド成形等で製造することができる。押出成形では、シートまたはフィルム（未延伸）、パイプ、チューブ、電線などを成形することができる。特に射出成形法、プレス成形法、押出成形法が好ましい。

[0147] 延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を原反として用い、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法インフレーションフィルム成形により製造することもできる。

[0148] 繊維としては、例えば、ポリオレフィン繊維、全芳香族ポリアミド繊維、脂肪族ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、セルロース繊維、炭素繊維が挙げられる。さらには植物を繊維状に分解処理したものも挙げられる。

[0149] ＜グラフトコポリマー（C）含有固形物の製造方法＞

上述したグラフトコポリマー（C）を含むポリマー固形物を得るための製造方法は、得られるグラフトコポリマー（C）を含むポリマー固形物が上述した要件を満たす限りにおいて、特に制限されない。例えば、前駆体ポリマー（A）を含有する固形物に対し、その形状を保持したままポリマー（B）をグラフトする。

[0150] ただし、グラフトコポリマー（C）を含むポリマー固形物を得るための好適な製造方法としては、特許文献2や非特許文献1、2にあるように、アルキルハウ素を酸素と反応させて過酸化物とした開始剤を利用する、ポリマーへのグラフト重合が挙げられる。

[0151] グラフト反応に用いられる溶媒としては、水；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の脂環族炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒、1-メチル-2-ピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセチルクエン酸トリブチル、2,4-ペンタジエン、ジメチルスルフォキシド、n-アルキルアジペート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン；ベンジルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール等のアルコール；エチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステルが挙げられる。これらのうち、水が好ましい。

[0152] 溶媒は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0153] また、上記製造方法において、前駆体ポリマー（A）と、単量体（b）と、上記アルキルホウ素との接触方法および接触順序については、特に制限はなく、種々の方法を採用することができる。また、前駆体ポリマー（A）へ単量体（b）またはアルキルホウ素を事前に含浸させておいてもよい。さらには、グラフトポリマー（B）の分子量を調整するために公知の連鎖移動剤を併用することができる。

[0154] 例えば、前駆体ポリマー（A）にアルキルホウ素を事前に含浸させると、

傾斜型ポリマーが得られやすい。また、アルキルホウ素の事前含浸を行わずとも、前駆体ポリマー（A）に対する単量体（b）の量が多ければ、前駆体ポリマー（A）への単量体（b）の浸透性が増大し、よって内部まで修飾が進行し、傾斜型ポリマーが得られやすい。

[0155] 一方、酸素との接触順序に関しては、反応開始点となるため、アルキルホウ素を装入してから酸素と接触させる方法が好ましい。また、使用する単量体（b）は、予め窒素通気処理をして残存酸素を十分にパージしておくことが好ましい。

[0156] また、本発明の目的を妨げない範囲において、上記グラフト反応には、公知の添加剤、例えば、ヒンダードフェノール化合物等の酸化防止剤、プロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、塩酸吸収剤、難燃剤、ブルーミング防止剤、ピペリジン類等のニトロキシラジカル類に代表されるラジカル捕捉剤、公知の軟化剤、粘着付与剤、加工助剤、密着性付与剤、炭素繊維、ガラス繊維、ウイスカ等の充填剤などの各種の添加剤を併用することができる。また、本発明の趣旨を逸脱しない限り他の高分子化合物を少量ブレンドすることも可能である。

[0157] 上記のようなグラフト反応に用いる装置としては、混合および加熱が可能な装置であれば特に制限なく使用することができる。例えば縦型および横型のいずれの反応器であっても使用することができる。具体的には、流動床、移動床、ループリアクター、攪拌翼付横置反応器、攪拌翼付縦置反応器、回転ドラムが挙げられる。また、プラネタリーミキサー等の多軸・自転公転併用方式の混合機、ニーダー、パドルドライヤー、ヘンシェルミキサー、スタティックミキサー、Vブレンダー、タンブラー、ナウターミキサーも使用することができる。

[0158] 未反応のエチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b1）や単独重合体を溶解することのできる溶媒で、グラフトコポリマー（C）を洗浄することにより、本発明で定義する特性を得ることが可能であ

る。このような溶媒としては、例えば、水；ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン；ベンジルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール等のアルコール；エチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；および、これらの2種以上からなる混合溶媒が挙げられる。好ましくはケトン、アルコールであり、アセトン、メタノールが特に好ましい。

[0159] また、洗浄温度は、グラフト反応後のグラフトコポリマー（C）の形態を維持する限りにおいては室温以上の温度で可能であるが、好ましくは室温～110℃、より好ましくは40～100℃、更に好ましくは50～80℃である。ここで、洗浄温度が、洗浄溶媒の大気圧における沸点よりも高く設定する場合は、洗浄溶媒の揮散を防止するために、密閉状態で行うことが好ましい。

[0160] 必要に応じて、中和剤を用いてグラフトコポリマー（C）に含まれることのあるカルボキシル基を中和してもよい。中和剤としては、例えば、アンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。

[0161] ＜コアシェル型または傾斜型ポリマー固形物の用途＞

本発明のコアシェル型または傾斜型ポリマー固形物は、例えば、各種ポリマーアロイの相溶化剤や改質剤、接着剤、ワニス、水性分散体、液体の粘度調整剤、粉体塗料等のコーティング材などの用途に好適である。

[0162] 《各種ポリマーアロイの相溶化剤や改質剤》

本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物を各種ポリマーアロイの相溶化剤や改質剤として用いる場合は、（１）ポリスチレン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、アイオノマー樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド等の種々のエンジニアリングプラスチックや、（２）上記＜前駆体ポリマー（Ａ）＞の項で述べた各種のポリオレフィン；および（３）ニトリルゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、イソpreneゴム、スチレンーイソpreneースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、水添スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体等の各種エラストマー；を対象にしたポリマーアロイの相溶化剤や改質剤などに好適に用いられる。また、本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物は、これら（１）～（３）から選ばれる少なくとも１種と、炭素繊維、ガラス繊維等の上述の充填剤から選ばれる少なくとも１種とによる強化樹脂における相溶化剤や改質剤などにも好適に用いられる。

[0163] これら各種ポリマーアロイの成形方法は、公知のあらゆる方法が可能である。具体的には、空冷インフレーション成形、空冷２段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、Ｔーダイフィルム成形、水冷インフレーション成形、パイプ成形、異形押出、電線被覆、フィラメントなどの押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピングモールド成形、カレンダー成形等で製造することができる。

[0164] このような方法により得られる成形体は、日用品やレクリエーション用途などの家庭用品から一般産業用途、工業用品に至る広い用途で用いられる。例えば、家電材料部品、通信機器部品、電気部品、電子部品、自動車用部品、その他の車両の部品、船舶、航空機材料、機械機構部品、建材関連部材、土木部材、農業資材、電動工具部品、食品容器、フィルム、シート、繊維が挙げられる。

[0165] 自動車用部品としては、例えば、フロントドア、ホイルキャップ、ガソリンタンク、座席（詰物、表地など）、ベルト、天井張り、コンパチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、ホイルカバー、タイヤ、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コーティング材、上張り材、床材、隅壁、デッキパネル、カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材が挙げられる。

[0166] 家電材料部品、通信機器部品、電気部品、電子部品としては、例えば、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、ヘッドホンステレオ、携帯電話、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器；洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵などの家電機器；TV、VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイなどのAV機器；コネクター、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分電盤、時計が挙げられる。

[0167] 日用品としては、例えば、衣類、カーテン、シーツ、合板、合繊維板、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、鞆、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器などの生活・スポーツ用品が挙げられる。

[0168] 《接着剤および積層体の接着層》

本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物を接着剤として用いる場合、ポリスチレン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、アイオノマー樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド等

の種々のエンジニアリングプラスチックや、上記＜前駆体ポリマー（A）＞の項で述べた各種のポリオレフィンを対象にしたポリマーアロイの相溶化剤や改質剤、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体、水添スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体等の各種エラストマーなどの樹脂、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅などの金属、紙、綿や化学繊維などの生地等、種々の物質に対して高い接着性を有する。

[0169] ここで、接着剤として用いる場合、本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物を単独で用いてもよいが、コアシエル型または傾斜型ポリマー固形物と未変性樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物として用いることがより好ましい。この場合、未変性樹脂は、上記＜前駆体ポリマー（A）＞の項で述べたポリオレフィンが好適に用いられる。また、他の成分として、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、難燃剤、発泡剤などの公知の添加剤を含んでもよい。

[0170] このようなコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物と未変性樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物は、公知の方法を利用して製造することができ、例えば、下記のような方法のいずれかで製造することができる。

[0171] （１）未変性樹脂と、本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物と、所望により添加される他成分とを、押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法。

[0172] （２）未変性樹脂と、本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物と、所望により添加される他成分とを、適当な良溶媒（例えば；ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの炭化水素溶媒）に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。

[0173] （３）未変性樹脂と、本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物、および所望により添加される他成分とを、適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後に混合し、次いで溶媒を除去する方法。

[0174] (4) 上記(1)～(3)の方法を組み合わせで行う方法。

[0175] 本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物を積層体の接着層として用いる場合、ポリオレフィン樹脂、好ましくは上記<前駆体ポリマー(A)>の項で述べたポリオレフィンからなる層(以下「基材」ともいう)、接着層、および極性樹脂からなる層をこの順に備えた積層体が好ましい。

[0176] また、積層体の接着層として用いる場合、本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物を単独で用いてもよいが、コアシエル型または傾斜型ポリマー固形物と未変性樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物として用いることがより好ましい。この場合、未変性樹脂は、上記<前駆体ポリマー(A)>の項で述べたポリオレフィンが好適に用いられる。また、他の成分として、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、難燃剤、発泡剤などの公知の添加剤を含んでもよい。

[0177] このようなコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物と未変性樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物は、例えば、上述の(1)～(4)で述べたような公知の方法で製造することができる。

[0178] 基材は、通常、シート状又はフィルム状である。

[0179] 基材の厚さは、基材の材質、形状、用途等によって適宜選ぶが、基材としての剛性を保つために、好ましくは0.01mm以上であり、より好ましくは0.03mm以上である。但し取り扱い易さ等から、基材の厚さは、好ましくは10mm以下であり、より好ましくは2mm以下である。

[0180] 本発明の接着剤を含む接着層の厚さは、接着機能を十分に得るためには0.001mm以上が好ましく、より好ましくは0.003mm以上である。但し厚すぎても効果は変わらずコスト高となるため、接着層の厚さは0.3mm以下が好ましく、より好ましくは0.1mm以下である。

[0181] 極性樹脂からなる層において、極性樹脂としては、例えば、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアミド-6、ポリアミド-66、ポリアミド6T等のポリアミド、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等のポリエステルが挙げられる。

[0182] 極性樹脂からなる層の厚さは、0.001mm以上が好ましく、より好ましくは0.003mm以上である。極性樹脂からなる層の厚さは0.3mm以下が好ましく、より好ましくは0.1mm以下である。

[0183] このような積層体の製造方法は、従来公知のものを用い得ることができ、特に限定されない。積層体は、例えば、共押出射出法、又は熱ラミネート法などにより得られる。得られる積層体の形状は特に限定されないが、例えば、ボトル、カップ、チューブ、シート等の形状が挙げられる。

[0184] これらの積層体の具体的用途としては、例えば、シャンプーや洗剤などのボトル、食用油、醤油などの調味料ボトル、ミネラルウォーターやジュースなどの飲料用ボトル、弁当箱、茶碗蒸し用椀などの耐熱食品用容器、皿、箸などの食器類、その他各種食品容器や、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装（の高温滅菌処理対応）、レトルトパウチなどの各種包装フィルム、包装袋、農業用資材が挙げられる。

[0185] 《ワニスおよび水性分散体》

・ワニス

本発明のコアシェル型または傾斜型ポリマー固形物をワニスとして用いる場合、当該ワニスは、上記固形物と、溶媒とを含む。ここで、溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロルエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒が挙げられる。

[0186] 溶媒は1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0187] ワニス中の固形分の濃度は、通常は1～99質量%、好ましくは10～90質量%である。

[0188] また、上記溶媒に、必要に応じて、貧溶媒を適当量混合したものを使うことも可能である。貧溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-

プロパノール、i s o -プロパノール、n -ブタノール、s e c -ブタノール、t e r t -ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エーテル、ジメチルフタレート等のエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキシアニソール等のエーテル系溶媒が挙げられる。この貧溶媒の量は、膨潤溶媒100質量部に対して例えば0.1~100質量部とすることができる。

[0189] ・水性分散体

本発明のコアシエル型または傾斜型ポリマー固形物を水性分散体として用いる場合は、エチレン性不飽和基とカルボキシル基とを同一分子内に有する単体をグラフトしたコアシエル型または傾斜型グラフトコポリマー(C)を用いることが特に好ましく、当該水性分散体は、公知の方法、例えば、必要に応じて中和剤を用いてカルボキシル基を中和し、水に分散させることで製造可能である。中和剤としては、例えば、アンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。

[0190] また、必要に応じてノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤や消泡剤を用いることも可能であり、任意成分として、上記「ワニス」の項で述べた溶媒を併用することもできる。すなわち、上記水性分散体は、グラフトコポリマーもしくは当該グラフトコポリマーと上記中和剤との塩と、水とを含み、必要に応じて、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などの界面活性剤、消泡剤、上記「ワニス」の項に記載の溶媒などをさらに含むことができる。

[0191] これらのワニスまたは水性分散体は、自動車、電機電子部品、建築および包装材料等のさまざまな分野で使用される塗料・インキ用のバインダーあるいは耐摩耗剤、染色助剤、顔料等の分散助剤、アンチブロッキング剤、防錆塗料用添加剤、プライマー、コーティング剤、接着剤、フロアーポリッシュ

、カーワックスとして、また、ガラス繊維や炭素繊維の集束剤、紙用柔軟仕上げ剤、コート紙塗料用添加剤、ウレタンフォーム、ゴム成形用離型剤、トナー離型剤として、好適に使用できる。

[0192] 〔水性分散体組成物〕

本発明の水性分散体組成物は、上述した粒子（S）および水を含む。

[0193] 本発明の水性分散体組成物において、粒子（S）の含有量は、通常は0.1～70質量%、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは1～30質量%である。水の含有量は、通常は10～99質量%、好ましくは30～90質量%、より好ましくは50～80質量%である。

[0194] 本発明の水性分散体組成物は、粒子（S）および水の他に、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂等を含んでもよい。前記樹脂の含有量は、水100質量部に対して、通常は10～60質量部、好ましくは20～50質量部である。

[0195] 本発明の水性分散体組成物に含有される粒子（S）、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂等は、水系媒体中に溶解または分散した状態であれば特に制限されるものではないが、固形分濃度が高い皮膜形成物を調製できる点で分散状態であることが好ましい。

[0196] 本発明の水性分散体組成物は、必要に応じて、粒子（S）等の水分散体を安定化させるために、酸変性ポリオレフィン化合物および／または脂肪酸化合物を含むことができ、さらに必要に応じて、皮膜の耐ブロッキング性を付与するために、アイオノマー樹脂および／または低分子量オレフィン系重合体を含むことができる。

[0197] 本発明の水性分散体組成物は、必要に応じて、さらにノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤や消泡剤を含有することも可能であり、さらにアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒といった貧溶媒を併用することもできる。

[0198] なお、本発明において、「水性」とは、水中に樹脂が分散している状態および／または一部が溶解している状態を意味し、「水分散」を包含する。

[0199] ＜水性分散体組成物の製造方法＞

本発明の水性分散体組成物は、粒子（S）と水とを混合することによって製造することができる。例えば、公知の方法で調製された水性ウレタン樹脂またはアクリルディスパージョンに粒子（S）を添加することで得ることができる。

[0200] 例えば、ジイソシアネート、ジオール、および親水性基を含有する活性水素基含有化合物を少なくとも反応させることにより得られるイソシアネート基末端プレポリマーと、ポリアミンを含む鎖伸長剤との反応により得られるポリウレタン樹脂が水分散されてなるポリウレタンディスパージョンに、粒子（S）を添加することで、本発明の水性分散体組成物を製造することができる。

[0201] ＜水性分散体組成物の用途＞

本発明の水性分散体組成物は、例えば、各種ポリマーアロイの相溶化剤や改質剤、接着剤、ワニス、水性分散体、液体の粘度調整剤、粉体塗料等のコーティング材などの用途に好適である。

[0202] 水性分散体組成物は、自動車、電機電子部品、建築および包装材料等のさまざまな分野で使用される塗料・インキ用のバインダーあるいは耐摩耗剤、染色助剤、顔料等の分散助剤、アンチブロッキング剤、防錆塗料用添加剤、プライマー、コーティング剤、接着剤、フロアーポリッシュ、カーワックスとして、また、ガラス繊維や炭素繊維の集束剤、紙用柔軟仕上げ剤、コート紙塗料用添加剤、ウレタンフォーム、ゴム成形用離型剤、トナー離型剤として、好適に使用できる。

[0203] 〔塗料組成物〕

本発明の塗料組成物は、本発明の水性分散体組成物を含み、好ましくは、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる１種以上の樹脂をさらに含む。前記樹脂の含有量は、水１００質量部に対して、通常は１０～６０質量部、好ましくは２０～５０質量部である。

[0204] 前記ウレタン樹脂は、分子中にカルボキシル基、スルホニル基およびエチ

レンオキシド基を有することができる。これらの原子団を導入する際に使用される成分としては、例えば、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トールエンスルホン酸、ポリエチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの重付加物、エチレングリコールと活性水素化合物との重合体が挙げられる。

[0205] ウレタン樹脂の製造方法は、例えば以下のような方法が例として挙げられる。例えば、多官能イソシアネート化合物、イソシアネート基と反応し得る活性水素基を有する化合物を用い、イソシアネート基が過剰になるような当量比、あるいは活性水素基が過剰となるような当量比で、適当な有機溶媒の存在下または非存在下に反応させ、分子中にウレタン結合を有する樹脂を製造する方法等がある。

[0206] 前記アクリル樹脂としては、水酸基含有不飽和モノマー、酸基含有不飽和モノマーおよびその他の不飽和モノマーから選択された不飽和モノマー混合物を重合させることにより得ることができる。水酸基含有不飽和モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、プラクセルFM1（ ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、ダイセル化学社製）、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。酸基含有不飽和モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸等のカルボン酸類が挙げられる。その他の不飽和モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ラウリル等のエステル基含有アクリル系単量体；ビニルアルコールと酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸とのビニルアルコールエステル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ブタジエン、イソプレン等の不飽和炭化水素系単量体；（メタ）アクリロニトリ

ル等のニトリル系単量体；（メタ）アクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系単量体が挙げられる。

[0207] 〔皮膜および皮膜形成物〕

本発明の塗料組成物を基体に塗布し、乾燥させることで、基体上に皮膜を形成させて、皮膜形成物が得られる。基体としては特に限定されるものではないが、例えば、木質材料、建築材料、土木材料、自動車材料、端末用材料、電気電子材料、OA機器用材料、スポーツ用具材料、はきもの材料、繊維植毛材料、および包装材料が挙げられる。前記乾燥において、例えば、通常は23～200℃、好ましくは23～100℃の雰囲気下で、通常は10～180分、好ましくは20～60分乾燥させる。

[0208] 〔硬化性樹脂組成物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述した粒子（S）と、硬化性樹脂（D）と、硬化剤（E）とを含有する。

[0209] ＜粒子（S）＞

本発明の硬化性樹脂組成物における粒子（S）の含有量は、好ましくは1～30質量％、より好ましくは2～20質量％の範囲である。

[0210] ＜硬化性樹脂（D）＞

硬化性樹脂（D）としては、硬化剤（E）、および熱、光、電子線等の外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂が好ましく用いられ、特に熱硬化性樹脂が好ましい。

[0211] 熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラニン樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂が挙げられるが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂が好ましく用いられる。

[0212] エポキシ樹脂としては、従来公知のいずれのエポキシ樹脂でも用いることができ、特に限定されるものではない。具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルコール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタ

レン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂、ヒドロフタル酸型エポキシ樹脂、ダイマー酸型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂などの2官能エポキシ樹脂、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂であるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂など、また、フェノール型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂などが挙げられる。更に、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂などの各種変性エポキシ樹脂も用いることができる。エポキシ樹脂には、変性エポキシ樹脂も包含される。また、これらの混合物も用いることができる。

[0213] また、フェノール樹脂は、フェノール化合物と2価の連結基を有する化合物との重合体である。フェノール樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂類、ノボラック類からビスフェノール体を除いた残渣物、レゾール型フェノール樹脂類、フェノールージシクロペンタジエン樹脂類、フェノールアラルキル樹脂類、ビフェニルアラルキル樹脂類、ナフトールアラルキル樹脂類、アニリンアラルキル樹脂類が挙げられ、これらを単独ないし併用して使用することができる。これらの中でも、入手し易く価格が安い点から、フェノールノボラック樹脂類が好ましい。

[0214] 本発明の硬化性樹脂組成物における硬化性樹脂（D）の含有量は、好ましくは0質量%を超えて99質量%以下、より好ましくは60～85質量%の範囲である。

[0215] ＜硬化剤（E）＞

硬化剤（E）としては、硬化性樹脂（D）を硬化させる公知の硬化剤が用いられる。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物が用いられる。例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド樹脂、二級および三級アミン類、アミノ安息香酸エ

ステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタンおよび三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体が挙げられる。また、これらの硬化剤は、単独で使用しても複数を併用してもよい。芳香族ポリアミンを硬化剤として用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特に、芳香族ポリアミンの中でも、ジアミノジフェニルスルホンもしくはその誘導体、またはその各種異性体は、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物を得るため適している硬化剤である。

[0216] フェノール樹脂成形材料の硬化剤として、例えば、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン（ヘキサミン）が挙げられる。

[0217] 硬化剤（E）の好ましい含有量は、硬化性樹脂（D）および硬化剤（E）の種類により異なり、適宜設定できる。一実施態様において、本発明の硬化性樹脂組成物における硬化剤（E）の含有量は、硬化性樹脂（D）100質量部に対して、好ましくは1～40質量部、より好ましくは10～40質量部の範囲である。

[0218] ＜その他の成分＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、粒子（S）、硬化性樹脂（D）および硬化剤（E）以外の、熱可塑性樹脂を含んでも構わない。

[0219] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、さらに適宜、硬化促進剤、反応性希釈剤、充填剤、老化防止剤、難燃剤、顔料、カップリング剤、繊維、潤滑剤および研削剤等の各種添加剤を含有してもよい。各種添加剤の硬化性樹脂組成物における含有量は、通常は30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

[0220] ＜硬化性樹脂組成物およびその硬化物の製造方法＞

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、上述した粒子（S）、硬化性樹脂（D）

）、硬化剤（E）、および任意で用いられるその他の構成成分を、公知の手法により混合することにより得ることができる。

[0221] 例えば、液状エポキシ樹脂や粉末状フェノール樹脂等の硬化性樹脂（D）に粒子（S）および硬化剤（E）を添加し、混合し、硬化させることで本発明の硬化性樹脂組成物を製造することができる。

[0222] ここで、硬化性樹脂（D）は、硬化性樹脂組成物を製造する過程で加えられてもよく、硬化性樹脂組成物を硬化させようとする直前に、硬化性樹脂（D）以外の全ての構成成分を含む組成物に加えられてもよい。

[0223] 硬化剤（E）は、硬化性樹脂組成物を製造する過程で加えられてもよく、硬化性樹脂組成物を硬化させようとする直前に、硬化剤（E）以外の全ての構成成分を含む組成物に加えられてもよい。

[0224] 粒子（S）は、硬化性樹脂組成物を製造する過程で加えられてもよく、硬化性樹脂組成物を硬化させようとする直前に、粒子（S）以外の全ての構成成分を含む組成物に加えられてもよい。

[0225] また、上記触媒（硬化剤）、溶剤、可塑剤、フィラー、着色剤、添加剤などのその他の構成成分は、硬化性樹脂組成物を製造する過程で加えられてもよく、硬化性樹脂組成物を硬化させようとする直前に、硬化性樹脂組成物に加えられてもよい。また、硬化性樹脂組成物を製造する過程で、その他の構成成分のうちの一部の成分を加えるとともに、硬化性樹脂組成物を硬化させようとする直前に、その他の構成成分のうちの残りの成分を硬化性樹脂組成物に加えてもよい。

[0226] 本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させる条件としては常温での硬化、熱硬化、光硬化、電子線硬化のいずれでもよい。また硬化性樹脂組成物から得られる硬化物の作製手段（成形手段）は問われず、公知の手法を用いることができる。例えば、硬化性樹脂組成物を塗布または注型し、そのまま硬化させることによって所望の形状を有する硬化物を得ることができる。すなわち、本発明では、前記硬化性樹脂組成物から形成された成形体も提供される。

[0227] ＜硬化性樹脂組成物の用途＞

本発明により得られる硬化性樹脂組成物は、成形体、塗料、弾性塗装材、防水材等の各種用途に好適である。硬化性樹脂組成物は、自動車、電機電子部品、建築および包装材料等のさまざまな分野で使用される塗料・インキ用のバインダー、摩擦材用バインダー、耐摩耗剤、防錆塗料用添加剤、プライマー、コーティング剤、接着剤、フロアーポリッシュ、カーワックス、ガラス繊維や炭素繊維のバインダー、紙用柔軟仕上げ剤、コート紙塗料用添加剤、ゴム成形用離型剤、トナー離型剤などの原料として好適に使用できる。特に耐摩耗性に優れる特性から、各種摺動部品として好適に用いることができる。

[0228] ＜硬化物および摺動部品＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、公知の方法により硬化させて硬化物として用いることができる。この硬化物は、例えば公知のエポキシ樹脂硬化物の用途に適用することができる。特に耐摩耗性に優れる特性から、各種摺動部品として好適に用いることができる。摺動部品としては、例えば、自動車内装部、外装部の金属や樹脂、各種ゴム、電気製品の被覆、繊維強化複合材料、ディスクパッド、ドラムブレーキ用ライニングなどの摩擦材用バインダー、各種保護ライナー材などに使用される。

[0229] 〔プリプレグ〕

本発明のプリプレグは、強化繊維（F）および樹脂組成物（G）を含み、前記樹脂組成物（G）が、上述した粒子（S）、熱硬化性樹脂（H）および硬化剤（I）を含む。

[0230] ＜強化繊維（F）＞

強化繊維（F）としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維が挙げられる。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。中でも軽量かつ高い力学物性を有する炭素繊維が好ましい。

[0231] 強化繊維（F）の形態は特に限定されるものではなく、例えば、一方向に引き揃えた連続繊維、単一のトウ、ロービング、織物、マット、ニット、組紐、不織布、紙などが挙げられる。高い比強度、比剛性を要求される用途に

は、一方向に引き揃えた連続繊維を用いた複合材料や繊維を織物状にした形態が、高い力学物性を発現するために適している。

[0232] ＜樹脂組成物（G）＞

樹脂組成物（G）は、粒子（S）、熱硬化性樹脂（H）および硬化剤（I）を含む。

[0233] 《粒子（S）》

樹脂組成物（G）は、粒子（S）を0.1～20質量%、好ましくは0.3～16質量%、より好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは0.5～8質量%含んでなる。

[0234] 粒子（S）の含有量が上記下限値以上であることが、得られる繊維強化複合材料の層間破壊靱性の向上において好ましく、また、上記上限値以下であることが繊維強化複合材料の強度、弾性率などの力学特性および耐熱性において好ましい。

[0235] 粒子（S）は、非架橋体、架橋体いずれでもよいが、架橋体の方が、非架橋体に比べ、粒子の弾性率が高くなり、熱硬化性樹脂（H）の機械特性が大きく低下しないので、層間破壊靱性をさらに改善でき、かつ高い耐熱性を兼ね備える繊維強化複合材料が得られる点で好ましい。

[0236] 架橋体である粒子（S）を製造する方法としては、非架橋体である粒子（S）を有機化酸化物により処理する方法、粒子（S）に放射線を照射する方法、および粒子（S）をシラン処理する方法などがある。これらの架橋による粒子形状の変化は通常認められない。よって架橋体である粒子（S）は、通常架橋される前の粒子（S）と同様の粒子形状を有している。例えば、非架橋体である粒子（S）に放射線を照射することによって、分子鎖の切断と架橋が生じ、その結果、分子鎖が架橋点で結び合わされ、架橋体が得られる。放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、イオンなどがあり、いずれも使用可能であるが、電子線および γ 線が適している。架橋することにより、高温下での変形がさらに抑制され、粒子形状を維持する効果が期待できるので、架橋体である粒子（S）を用いることが好ましい。

[0237] なお、放射線を照射する方法では、照射線量は通常は50～700 kGy、好ましくは100～500 kGyである。照射線量が上記範囲内にある場合、架橋反応が効率よく進行し好ましい。照射線量が上記上限値以下であることで、粒子（S）の劣化が抑制され、また、照射線量が下限値以上であることで、ポリマー鎖の架橋が十分な速度で進む点で上記範囲内の照射線量が好ましい。

[0238] また、架橋体である粒子（S）を製造する方法として、上記の方法のほかに、粒子形状である前駆体ポリマー（A）を架橋した後に、ポリマー（B）を導入してグラフトコポリマー（C）を含むコアシェル型ポリマー固形物を得る方法も挙げられる。前駆体ポリマー（A）を架橋する方法としては、上記した、非架橋体である粒子（S）を架橋する方法と同様の方法を用いることができる。

[0239] 粒子（S）が非架橋体であるか、あるいは架橋体であるかを判別する手法としては、例えば、流動パラフィン中に粒子（S）を添加し、180℃に昇温後、室温まで冷却した際に、粒子形状を保持しているかどうかで判別できる。非架橋体は、流動パラフィンに溶解してゲル状となるが、架橋体は粒子形状を保持する。

[0240] 《熱硬化性樹脂（H）》

マトリックス樹脂となる熱硬化性樹脂（H）としては、熱により硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂が好ましく用いられる。熱硬化性樹脂（H）としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラニン樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂が挙げられるが、特に、エポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

[0241] エポキシ樹脂としては、従来公知のいずれのエポキシ樹脂でも用いることができ、特に限定されるものではない。具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルコール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフ

ルオレン型エポキシ樹脂、ヒドロフタル酸型エポキシ樹脂、ダイマー酸型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂などの2官能エポキシ樹脂、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂であるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂など、また、フェノール型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂などが挙げられる。更に、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂などの各種変性エポキシ樹脂も用いることができる。エポキシ樹脂には、変性エポキシ樹脂も包含される。また、これらの混合物も用いることができる。

[0242] 樹脂組成物（G）における熱硬化性樹脂（H）の含有量は、好ましくは50～99質量%、より好ましくは60～85質量%の範囲である。

[0243] 《硬化剤（I）》

硬化剤（I）としては、熱硬化性樹脂（H）を硬化させる公知の硬化剤が用いられる。例えば、エポキシ樹脂の硬化剤であるエポキシ硬化剤としては、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物が用いられる。例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド樹脂、二級および三級アミン類、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタンおよび三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体が挙げられる。また、これらの硬化剤は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0244] 芳香族ポリアミンを硬化剤として用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特に、芳香族ポリアミンの中でも、ジアミノジフェニルスルホンもしくはその誘導体、またはその各種異性体は、耐熱性の

良好なエポキシ樹脂硬化物を得るため適している硬化剤である。

[0245] また、ジシアンジアミドと尿素化合物、例えば、3,4-ジクロロフェニル-1,1-ジメチルウレアとの組合せ、あるいはイミダゾール類を硬化剤として用いることにより、比較的低温で硬化しながら高い耐熱耐水性が得られる。酸無水物を用いてエポキシ樹脂を硬化することにより、アミン化合物硬化に比べ吸水率の低い硬化物を与える。その他、これらの硬化剤を潜在化したもの、例えば、マイクロカプセル化したものを用いることにより、プリプレグの保存安定性、特にタック性やドレープ性が室温放置しても変化しにくい。

[0246] 硬化剤（I）の好ましい添加量は、熱硬化性樹脂（H）と硬化剤（I）の種類により異なり、従来のプリプレグにおける添加量を参照して適宜設定できる。一実施態様において、硬化剤（I）の添加量は、熱硬化性樹脂（H）100質量部に対して、好ましくは1～30質量部、より好ましくは10～25質量部の範囲である。例えば、エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンの組み合わせでは、硬化剤を、エポキシ当量1に対して、アミン当量が化学量論的に一般的に0.7～1.3、好ましくは0.8～1.2となるように添加することが、繊維強化複合材料の力学物性と耐熱性の観点から好ましい。

[0247] 《その他の成分》

樹脂組成物（G）には、本発明の効果を損なわない範囲で、熱硬化性樹脂（H）、硬化剤（I）および粒子（S）以外の、熱可塑性樹脂を含んでも構わない。当該熱可塑性樹脂の樹脂組成物（G）における含有量は、通常は30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0248] また、樹脂組成物（G）は、必要に応じて、さらに適宜、硬化促進剤、反応性希釈剤、充填剤、老化防止剤、難燃剤、顔料等の各種添加剤を含有してもよい。各種添加剤の樹脂組成物（G）における含有量は、通常は10質量%以下、好ましくは5質量%以下である。

[0249] 《樹脂組成物（G）の製造方法》

樹脂組成物（G）の製造方法は、特に限定されるものではなく、従来公知のいずれの方法を用いてもよい。例えば、熱硬化性樹脂（H）がエポキシ樹脂である場合、樹脂組成物（G）の製造時に適用される混練温度としては、10～200℃の範囲が例示できる。200℃を超えるとエポキシ樹脂の熱劣化や、部分的な硬化反応が開始し、得られる樹脂組成物（G）およびそれを用いたプリプレグの保存安定性が低下する場合がある。10℃より低いと樹脂組成物（G）の粘度が高く、実質的に混練が困難となる場合がある。好ましくは20～180℃であり、更に好ましくは30～170℃の範囲である。

[0250] 混練機械装置としては、従来公知のものを用いることができる。例えば、ロールミル、プラネタリーミキサー、ニーダー、エクストルーダー、バンバリーミキサー、攪拌翼を供えた混合容器、横型混合槽が挙げられる。各成分の混練は、大気中又は不活性ガス雰囲気下にて行うことができる。また、特に大気中で混練が行われる場合は、温度、湿度管理された雰囲気が好ましい。特に限定されるものではないが、例えば、30℃以下にて一定温度に管理された温度や、相対湿度50%RH以下といった低湿度雰囲気にて混練されるのが好ましい。

[0251] 各成分の混練は一段で行われても、各成分を逐次添加することにより多段的に行われてもよい。また、逐次添加する場合は、任意の順序で添加することができるが、得られる樹脂組成物（G）およびプリプレグの保存安定性の観点から、硬化剤を最後に添加することが好ましい。

[0252] ＜プリプレグの製造方法＞

次に、プリプレグの製造方法について説明する。本発明のプリプレグは、樹脂組成物（G）を、強化繊維（F）に含浸させることにより製造できる。

[0253] また、本発明のプリプレグの製造方法は、特に限定されるものではなく、従来公知のいかなる方法を用いて製造することができる。例えば、上記で得られた樹脂組成物（G）を、離型紙の上に薄いフィルム上に塗布し、剥離して得られた樹脂フィルムをシート状の強化繊維（F）に含浸させるホットメ

ルト法や、樹脂組成物（G）を溶媒でワニス状にし、このワニスを強化繊維（F）に含浸させる溶剤法が挙げられる。これらの中でも、ハンドリング性や得られる繊維強化複合材料の力学特性の点からホットメルト法が好ましい。強化繊維（F）の種類や形態、および樹脂組成物（G）の組成によって、得られるプリプレグにおける強化繊維（F）の含有量の好ましい範囲は異なるが、一般的には10～80体積%の強化繊維（F）が含まれることが好ましい。

[0254] 〔繊維強化複合材料〕

本発明のプリプレグを硬化させることにより本発明の繊維強化複合材料が得られる。プリプレグは、単層で、あるいは積層して用いることができるが、一般的には積層して用いられる。すなわち、本発明のプリプレグを適宜切断後、必要に応じて積層し、オートクレーブ、ホットプレス等で加熱、加圧して熱硬化させるとともに、所望の形状に成形する。熱硬化条件は、用いる熱硬化性樹脂と硬化剤によって決定される。熱硬化時の条件は組成によっても異なるが、硬化温度は例えば100～300℃、好ましくは150～200℃であり、硬化時間は例えば30分から10時間、好ましくは1～10時間である。

[0255] プリプレグの積層の仕方は、特に規定されるものではなく、製品設計等の都合により選択すればよい。例えば、擬似等方性や、一方向、±45°積層等が用いられる。但し、同一方向に2層以上を積層する場合には、同種の炭素繊維が重ならないように積層することが、強化効率の面から望ましい。

[0256] 成形体の形状としては、平板、円筒形状等のほか、プリプレグの積層成形によって得られる3次元形状が挙げられる。繊維の配向角および厚さは、得られる繊維強化複合材料の必要性能により決定すればよい。

[0257] 〔焼結シート〕

本発明のシートは、少なくとも、上述した粒子（S）を焼結してなる焼結シートであり、すなわち、少なくとも粒子（S）の焼結体からなる焼結シートである。本発明の焼結シートは、上述したコアシェル型ポリマー固形物か

らなる粒子（S）の焼結体を有することから、親水性が高く、また強度も高い。

[0258] 本発明の焼結シートの吸水率は、通常は50%以上、好ましくは75～100%、より好ましくは80～100%である。吸水率の測定条件の詳細は実施例に記載する。

[0259] 本発明の焼結シートの引張強度は、通常は3MPa以上、好ましくは4～10MPa、より好ましくは6～10MPaである。引張強度の測定条件の詳細は実施例に記載する。

[0260] 本発明の焼結シートは、空孔を有することが好ましく、親水性を付与した多孔質シートとして有用である。例えば、前記シートの空隙率は、好ましくは20～45%、より好ましくは30～45%、さらに好ましくは35～45%である。このような態様であると、吸水性および強度の観点から好ましい。なお、空孔は、シート全体に均一であってもよく、不均一であってもよい。

[0261] 空隙率は、 $\left[\left(\text{真の密度} - \text{見かけの密度} \right) / \text{真の密度} \right] \times 100 (\%)$ の式によって算出される。真の密度（g/cm³）とは、粒子の密度であり、見かけの密度（g/cm³）とは、焼結シートの質量を焼結シートの外寸から算出した容積で割った値である。

[0262] 本発明の焼結シートにおいて、本発明の効果が得られる限りにおいて、粒子（S）とともに、粒子（S）以外の他の粒子を用いてもよい。他の粒子としては、例えば、グラフト変性していないポリマー粒子が挙げられる。前記ポリマー粒子を構成するポリマーは、例えば上述した前駆体ポリマー（A）として記載した、ポリオレフィン等のポリマーである。具体的には、グラフト変性していないポリオレフィン粒子である。

[0263] 本発明の焼結シートは、その表面または内部に、織物、編み物、不織布、布、多孔質シート、金網等の、前記吸水性を大きくは阻害しない部材を有してもよい。また、本発明の焼結シートは、吸収した水分の影響を周囲に及ぼさないようにするために、その表面または内部に、非親水性シート（非透湿

性または非透水性シート等）を有してもよい。

[0264] 本発明の焼結シートは、親水性および強度に優れることから、一般工業用途において利用可能であり、また、プリンター用インク吸収体、固体電解質用支持体、燃料電池用部材等のエレクトロニクス分野；濾過フィルター、具体的には、各種産業用機械、自動車および建材用途で使用される濾過フィルター、人工透析用の濾過フィルター、生体分析キット等の濾過フィルター；加湿エレメント、吸着緩衝材、溶液保持材、セパレーターシート（これらは例えば各種産業用機械、自動車および建材用途等で使用される）として、好適に用いることができる。

[0265] 本発明の焼結シートは、例えば、少なくとも粒子（S）を金型内に充填し、焼結することで製造してもよく、また、少なくとも粒子（S）を基板上に堆積させ、焼結することで製造してもよい。

[0266] 粒子（S）の使用量は、全粒子100質量%中、通常は10質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。前述したように、粒子（S）以外の他の粒子、例えばグラフト変性していないポリマー粒子を、粒子（S）とともに用いることも可能である。

[0267] 粒子（S）と他の粒子とは、例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラー混合機、レディースミキサー、高速流動型混合機、V型混合機等の装置を用いて混合することができる。

[0268] また、粒子（S）を含む粒子に、必要に応じて、熱安定剤、耐候剤、吸臭剤、脱臭剤、防かび剤、抗菌剤、香料およびフィラーから選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して、焼結してもよい。なお、添加剤を加える際には、流動パラフィン等の展着剤を用いてもよい。

[0269] 焼結時の加熱温度は、例えば粒子（S）同士が結着する温度であれば特に制限はなく、通常は140℃以上、好ましくは140～200℃、より好ましくは150～180℃である。また、加熱時間は、シート形状等にもよるが、通常は10分以上、好ましくは20～120分、より好ましくは30～100分である。焼結のための加熱方法としては、例えば、熱風乾燥機を用

いてもよく、電気誘電加熱、電気抵抗加熱等の方法を用いてもよい。

[0270] 焼結は、粒子（S）間に間隙（空孔）を残すように行うことが好ましい。粒子（S）の表層が加熱結着することによって、空孔を容易に形成することができる。

[0271] 焼結は、無加圧下または加圧下で行うことができる。

[0272] 金型および基板の材質としては、例えば、鉄、ステンレス、真鍮、アルミニウムが挙げられる。金型の形状としては、シート状に成形できる空間を有しているのであれば特に限定されない。なお、粒子を、金型内に充填する、または基板上に堆積させる際、振動式装置を用いることができる。

[0273] 以上の焼結成形により、本発明の焼結シートを得ることができる。本発明では、粒子の架橋を伴わず変性が可能であり、未変性のポリオレフィンと同様に焼結でき、強度も同等でありながら高い吸水率をもつ親水性焼結シートを提供することができる。

実施例

[0274] 本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。特に言及しない限り「部」は「質量部」を意味する。以下の実施例・比較例において、グラフトコポリマー（ポリマー固形物）に関する各種の分析方法は以下の手順により行った。

[0275] ＜赤外吸収分光測定＞

粒径または厚みが0.05mm以上の試料の場合、試料の中心（x）と、中心（x）から試料の表面までの距離が最短となる表面の点（z）とを通る断面を作製した後、VARIAN社製、顕微赤外分光法（FTS-7000/UMA600）を用い、Geクリスタルを使用して各測定箇所（中心（x）、点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の midpoint（y））を全反射（ATR）法にて測定した。測定範囲は4000 cm⁻¹から600 cm⁻¹とし、分解能は4 cm⁻¹、積算回数は128回とした。

[0276] 一方、粒径または厚みが0.05mm未満の試料の場合、試料の中心（x）と、中心（x）から試料の表面までの距離が最短となる表面の点（z）と

を通る断面薄切片を、ミクロトームを用いて作製した後、切片を基板上（ZnS）に回収し、ANALYSIS INSTRUMENTS製、ナノスケール赤外分光法（nanoIR2）を用い、各測定箇所（中心（x）、点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の中点（y））をAFM-IR法にて測定した。測定範囲は 2000 cm^{-1} から 900 cm^{-1} とし、分解能は 4 cm^{-1} とした。

[0277] 得られた吸収スペクトルから、グラフトポリマー由来のキーバンドにおける吸光度と、前駆体ポリマー由来のキーバンドにおける吸光度との比、 $\text{Abs}(\text{ポリマー(B)のキーバンド}) / \text{Abs}(\text{前駆体ポリマー(A)のキーバンド})$ の値を算出した。

[0278] 粒子の場合は、ランダムに選定した粒子5つについて測定した平均値を採用した。

[0279] ＜グラフト化率＞

以下の式で示されるグラフト化率において、ポリマー（B）（グラフトポリマー、グラフト部）の質量は、グラフト反応後の質量と前駆体ポリマー（A）の質量との差から求めることができるが、質量増加が僅かな場合などは、 $^1\text{H-NMR}$ 測定にて求めることができる。

[0280] グラフト化率（％）

$$= [\text{ポリマー(B)の質量} / \text{前駆体ポリマー(A)の質量}] \times 100$$

＜粉末粒子の平均粒径＞

粉末粒子の平均粒径はコールターカウンター法（コールター法）により測定した。

[0281] ＜ペレットの平均粒径＞

実体顕微鏡で30粒のペレットの径をランダムに測定して平均した。

[0282] 〔コアシェル型ポリマー固形物〕

〔実施例A1〕

前駆体ポリマー（A）として平均粒径 0.03 mm の超高分子量ポリエチレン（PE）パウダー（三井化学社製、ミペロン（商標）XM-221U）

を用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）を用いた。

[0283] 窒素雰囲気下、純水500gとPEパウダー100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.24g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を40mL、液中に通気した。30分経過後に、HEMAを25.6g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0284] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0285] 〔実施例A2〕

前駆体ポリマー（A）として平均粒径0.03mmの超高分子量PEパウダー（三井化学社製、ミペロンXM-221U）を用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸グリシジル（GMA）を用いた。

[0286] 窒素雰囲気下、純水500gとPEパウダー100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.2g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を40mL、液中に通気した。30分経過後に、GMAを12.1g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0287] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0288] 〔実施例A3〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=13g/10分（230℃）、平均粒径0.33mmのランダムポリプロピレン（PP）パウダー（プライムポリマー社製、J244P）を用い、グラフトモノマー（b1）としてメタク

リル酸メチル（MMA）を用いた。

[0289] 窒素雰囲気下、純水1000gとランダムPPパウダー100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、攪拌しながら液温を40℃に調整した後、トリブチルホウ素（TBB）を0.17g装入し、30分経過後に、MMAを24.8g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0290] その後、生成したポリマーをグラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0291] 〔実施例A4〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=15g/10分（230℃）、平均粒径3.5mmのホモPPペレットを用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸メチル（MMA）を用いた。

[0292] 窒素雰囲気下、純水1000gとホモPPペレット100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.21g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を120mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを25.4g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0293] その後、生成したポリマーをグラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0294] 〔実施例A5〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=56g/10分（190℃）、密度862kg/m³、平均粒径4.5mmのエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸ステアリル（StMA）を用いた。

[0295] 窒素雰囲気下、純水500gとエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレット100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調

整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2 Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.05 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を10 mL、液中に通気した。30分経過後に、StMAを21.4 g 装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2 Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0296] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0297] 〔実施例A6〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=7 g/10分（230℃）、密度884 kg/m³、平均粒径4 mmのプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー（b1）としてアクリル酸（AAc）を用いた。

[0298] まず、プロピレン・ブテンランダム共重合体ペレット100 gを窒素雰囲気下にてAAcに浸し、重量が一定になるまで静置した。そのあと濾過したAAc含浸ペレットを準備した。含浸したAAc相当量は8.7 gであった。

[0299] 窒素雰囲気下、純水500 gと上記で準備したAAc含浸ペレットとを2 Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2 Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.05 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を30 mL、液中に通気したあと2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2 Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0300] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0301] 〔実施例A7〕

前駆体ポリマー（A）として、ホモPP（プライムポリマー社製、F11

3 G) を T ダイを用いて押出成形し、平均厚み 0.05 mm のキャストフィルムから 4 cm × 4 cm に切り出したものを用いた。また、グラフトモノマー (b1) として、メタクリル酸メチル (MMA) を用いた。

[0302] 窒素雰囲気下、純水 50 g と上記 4 cm × 4 cm の PP フィルム 0.027 g とを 0.1 L のセパラブルフラスコに装入し、液温を 40℃ に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分 1 L の速度で 30 分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素 (TBB) を 0.052 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を 30 mL、液中に通気した。30 分経過後に、MMA を 0.06 g 装入して、2 時間反応させた。反応終了後に空気を毎分 2 L の速度で 5 分間、液中に通気した。

[0303] その後、フィルムをアセトンで充分洗浄し、60℃ で 8 時間、真空乾燥を行った。

[0304] 〔実施例 A8〕

前駆体ポリマー (A) として平均粒径 0.03 mm の超高分子量 PE パウダー（三井化学社製、ミペロン XM-221U）を用い、グラフトモノマー (b1) としてメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) を用いた。

[0305] 窒素雰囲気下、純水 500 g と PE パウダー 100 g とを 2 L のセパラブルフラスコに装入し、液温を 40℃ に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分 2 L の速度で 30 分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素 (TBB) を 0.27 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を 40 mL、液中に通気した。30 分経過後に、HEMA を 5.1 g 装入して、2 時間反応させた。反応終了後に空気を毎分 2 L の速度で 5 分間、液中に通気した。

[0306] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃ で 8 時間、真空乾燥を行った。

[0307] 〔実施例 A9〕

前駆体ポリマー (A) として、メルトブローン法により成形した平均厚み

0.222 mmのPP不織布を10 cm×12.5 cm (0.124 g)に切り出したものを用いた。また、グラフトモノマー (b1) として、メタクリル酸メチル (MMA) を用いた。

[0308] セパラブルフラスコに水1 Lを装入し、次いで針金枠に取り付けた不織布をセパラブルフラスコ内の水に浸るよう釣りに下げた。次に窒素を毎分2 Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、液温を40℃に調整した。その後、マグネチックスターラーにより液を攪拌しながら、トリブチルホウ素 (TBB) を0.0524 g装入し、次に注射器を使って空気を30 mL、液中に通気した。引き続き攪拌を継続しながら30分経過後に、MMAを1.080 g装入して、2時間反応させた。その次に不織布を取り出し、沸騰したアセトンに浸漬させながら十分に洗浄した後、60℃で1時間、真空乾燥を行った。

[0309] 〔比較例A1〕

前駆体ポリマーとしてMFR=56 g/10分 (190℃)、密度862 kg/m³、平均粒径4.5 mmのエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマーとしてメタクリル酸メチル (MMA) を用いた。

[0310] 窒素雰囲気下、トルエン400 mLとエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレット20 gとを0.5 Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2 Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素 (TBB) を1 g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を600 mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを20 g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2 Lの速度で5分間、液中に通気した。反応中はエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレットの形状は保持できず、ポリマーが溶解していた。

[0311] その後、上記ポリマー溶液を、攪拌された2 Lのアセトンへ少しずつ流し込み、析出したポリマーを採取して、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0312] 〔比較例 A 2〕

前駆体ポリマーとして MFR = 1.6 g / 10 分 (230℃)、平均粒径 0.33 mm のホモ PP パウダー (プライムポリマー社製、E122P) を用い、グラフトモノマーとしてメタクリル酸メチル (MMA) を用いた。

[0313] 窒素雰囲気下、n-ヘプタン 200 mL とホモ PP パウダー 10 g とを 0.5 L のセパラブルフラスコに装入し、液温を 40℃ に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分 2 L の速度で 30 分間、液中に通気 (窒素バブリング) したあと、トリブチルホウ素 (TBB) を 0.05 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を 30 mL、液中に通気した。30 分経過後に、MMA を 2.5 g 装入して、2 時間反応させた。反応終了後に空気を毎分 2 L の速度で 5 分間、液中に通気した。

[0314] その後、生成したポリマーをグラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃ で 8 時間、真空乾燥を行った。

[0315] 〔比較例 A 3〕

前駆体ポリマーとして MFR = 0.6 g / 10 分 (230℃)、平均粒径 0.38 mm のホモ PP パウダーを用い、グラフトモノマーとして無水マレイン酸 (MAH) を用いた。

[0316] ホモ PP パウダー 100 部を容量 2 L のプラネタリーミキサー (井上製作所製、PLM-2) に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しつつ、125℃ のオイルバスで加熱した。この状態で、プラネタリーミキサー内に、MAH 8.3 部をトルエン 35 部に溶解させた溶液を 4 時間かけて滴下した。当該 MAH のトルエン溶液の滴下開始の 30 分後に、有機過酸化物として t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート (日油株式会社、パーブチル I (PB I)) 6.8 部をトルエン 3.5 部に溶解させた溶液の滴下を開始し、2 時間 40 分かけて全量を滴下させた。MAH のトルエン溶液を滴下終了後、さらに 1 時間、加熱・攪拌を継続し、反応終了とした。反応中、プラネタリーミキサー内は、常に窒素雰囲気下とした。反応終了後、冷却して内容物を抜き出し、オートクレーブに投入し、アセトン 280 部を加えて、オートクレ

ーブを密閉状態とし、攪拌しつつ、100℃のオイルバスで1時間加熱し、加熱終了後、冷却、濾過を行った。同様の操作を合計で3回繰り返し、60℃で5時間、真空乾燥を行った。

[0317] 以上の実施例および比較例において、各原材料の仕込み量、グラフト条件およびグラフトコポリマーの性状を表1-1Aおよび表1-2Aに示す。

[0318]

[表1-1A]

表1-1A

前駆体ポリマー(A)	単位	実施例A1				実施例A2				実施例A3				実施例A4				実施例A5				実施例A6			
		100				100				100				100				100				100			
原材料	種類	ポリエチレン (平均粒径:0.03mm)				ポリエチレン (平均粒径:0.03mm)				ランダムPP (平均粒径:0.33mm)				ホモPP (平均粒径:3.5mm)				エチレン・プロピレン 共重合体 (平均粒径:4.5mm)				プロピレン・ブテン 共重合体 (平均粒径:4mm)			
	グラフトモノマー(b1)	25.6				12.1				24.8				25.4				21.4				8.7			
	種類	HEMA				GMA				MMA				MMA				StMA				AAc			
	質量部	0.24				0.2				0.17				0.21				0.05				0.05			
	開始剤	TBB				TBB				TBB				TBB				TBB				TBB			
グラフト条件	溶媒	水				水				水				水				水				水			
	グラフトモノマー事前含浸	なし				なし				なし				なし				なし				あり			
	反応温度	40				40				40				40				40				40			
	反応時間	2				2				2				2				2				2			
グラフト コポリマー の性状	前駆体ポリマーの形状保持性	○				○				○				○				○				○			
	赤外吸収分光測定	1460 (CH ₂ 変角振動)				1460 (CH ₂ 変角振動)				1377 (CH ₃ 変角振動)				1377 (CH ₃ 変角振動)				1377 (CH ₃ 変角振動)				1377 (CH ₃ 変角振動)			
	グラフトポリマー(B)のキープバンド	1720 (C=O伸縮振動)				1730 (C=O伸縮振動)				1730 (C=O伸縮振動)				1730 (C=O伸縮振動)				1723 (C=O伸縮振動)				1711 (C=O伸縮振動)			
	X	0				0				0				0				0				0			
	Y	0				0				0				0				0				0			
	Z	0.25				0.31				3.82				0.04				2.00				1.78			
	グラフト化率	3.4				8.2				20.9				3.4				18.1				3.4			

Xは(X)における、Abs(Bのキープバンド)/Abs(Aのキープバンド)の値
Yは(Y)における、Abs(Bのキープバンド)/Abs(Aのキープバンド)の値
Zは(Z)における、Abs(Bのキープバンド)/Abs(Aのキープバンド)の値

[0319] [表1-2A]

表 1-2A

グラフトコポリマーの性状	グラフトモノマー(A)	種類	単位	実施例A7	実施例A8	実施例A9	比較例A1	比較例A2	比較例A3
原材料	グラフトモノマー(A)	種類	質量部	100	100	100	100	100	100
			—	ホモPPフィルム (平均厚み: 0.05mm)	ポリエチレン (平均粒径: 0.03mm)	マルチプロローン法ポリ プロピレン不織布	エチレン-プロピレン 共重合体 (平均粒径: 4.5mm)	ホモPP (平均粒径: 0.33mm)	ホモPP (平均粒径: 0.38mm)
			質量部	222	5.1	871	100	25	8.3
			—	MMA	HEMA	MMA	MMA	MMA	MAH
グラフト条件	グラフトモノマー事前含浸	種類	質量部	193	0.27	42	5	0.5	6.8
			—	TBB	TBB	TBB	TBB	TBB	PBI
			—	水	水	水	トルエン	n-ヘプタン	トルエン
			—	なし	なし	なし	なし	なし	なし
グラフトコポリマーの性状	赤外吸収分光測定	前駆体ポリマー(A)のキーバンド	°C	40	40	40	40	40	125
			hr	2	2	2	2	2	5
			—	〇	〇	〇	×	〇	〇
			cm ⁻¹	1377 (CH ₃ 変角振動)	1460 (CH ₂ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1460 (CH ₃ 変角振動)
グラフトコポリマーの性状	赤外吸収分光測定	前駆体ポリマー(B)のキーバンド	cm ⁻¹	1730 (C=O伸縮振動)	1720 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1780 (C=O伸縮振動)
			—	0	0	0	0.05	0.01	0.16
			—	0	0	0	0.04	0.01	0.13
			—	0.19	0.03	0.10	0.04	0.01	0.14
グラフト化率	グラフト化率	Z	%	2.6	0.5	1.5	0.8	0.7	3.3

Xは(x)における、Abs(Bのキーバンド)/Abs(Aのキーバンド)の値
Yは(y)における、Abs(Bのキーバンド)/Abs(Aのキーバンド)の値
Zは(z)における、Abs(Bのキーバンド)/Abs(Aのキーバンド)の値

[実施例 A 1 0]

実施例 A 1 で得られたコアシェル型グラフトコポリマーの水分散体を下記方法で調製した。50 mL のガラス容器にポリマー 1 g、純水 25 mL および攪拌子を装入して、マグネチックスターラーを用いて室温下で 1 時間攪拌し、水分散体を調製した。

[0320] [実施例 A 1 1]

実施例 A 2 で得られたポリマーを用いた以外は、実施例 A 1 0 と同様にした。

[0321] [実施例 A 1 2]

実施例 A 8 で得られたポリマーを用いた以外は、実施例 A 1 0 と同様にした。

[0322] [比較例 A 4]

実施例 A 1、実施例 A 2 および実施例 A 8 で使用した前駆体ポリマーである、超高分子量 PE パウダー（三井化学社製、ミペロン XM-221U）を用いた以外は、実施例 A 1 0 と同様にして水への分散性評価を行った。

[0323] 以上の実施例および比較例において、評価結果を表 2 A に示す。

[0324] [表 2A]

表 2 A

	実施例 A10	実施例 A11	実施例 A12	比較例 A4
使用した ポリマー	実施例 A1	実施例 A2	実施例 A8	PE パウダー (ミペロン XM-221U)
水への分散性	○	○	△	×

表 2 A における評価方法を以下に示す。

[0325] <水分散性評価>

ポリマーの水分散性として、上記水分散体を調製後にガラス容器内容物を観察して、以下の基準にて○、△、×の評価を行った。

[0326] ○：攪拌停止 60 秒後に、目視にてポリマーの均一分散が確認できる。

[0327] △：攪拌停止 5 秒後に、目視にてポリマーの均一分散が確認できるが、攪拌停止 60 秒後に、目視にて相分離界面が確認できる。

[0328] ×：攪拌停止 5 秒後に、目視にて相分離界面が確認できる。

[0329] 〔水性分散体組成物〕

〔実施例 B 1〕

前述した実施例 A 1 と同様に行い、103.4 g のグラフトコポリマーである粒子 (S 1) を得た。50 mL のガラス容器に、得られた粒子 (S 1) 1 g、ウレタン樹脂が水に分散している水性ウレタン樹脂 (三井化学製タケラック WS-6021) 30 g および攪拌子を装入して、マグネチックスターラーを用いて室温下で 10 分攪拌し、水性分散体組成物を得た。

[0330] 水性ウレタン樹脂への粒子 (S 1) の分散性を下記方法で評価後、この水性分散体組成物を、あらかじめプライマー (三井化学製ユニストール P-501) を塗布した EPDM 製の基板に塗布し、70℃雰囲気下で 30 分乾燥させ、皮膜成形品を得た。

[0331] 〔実施例 B 2〕

前述した実施例 A 2 と同様に行い、108.2 g のグラフトコポリマーである粒子 (S 3) を得た。この粒子 (S 3) を用い、以降の工程は実施例 B 1 と同様に行った。

[0332] 〔比較例 B 1〕

水性ウレタン樹脂 (三井化学製タケラック WS-6021) を、あらかじめプライマー (三井化学製ユニストール P-501) を塗布した EPDM 製の基板に塗布し、70℃雰囲気下で 30 分乾燥させ、皮膜成形品を得た。

[0333] 〔比較例 B 2〕

粒子 (S 1) または (S 3) の代わりに、実施例 A 1 および実施例 A 2 で使用した前駆体ポリマー (A) である超高分子量 PE パウダー (三井化学社製、ミペロン XM-221U) を用いた以外は、実施例 B 1 および B 2 と同様にして水性分散体組成物および皮膜成形品を得た。

[0334] 以上の実施例および比較例において、各原材料の仕込み量および粒子の性状を表 1 B に示す。また、以上の皮膜成形品の滑り性、耐摩耗性を評価した結果を表 1 B に示す。

[0335] [表1B]

表 1 B

		実施例B1	実施例B2	比較例B1	比較例B2
前駆体ポリマー(A)	質量部	100	100	—	100
	質量部	25.6	12.1	—	—
グラフトモノマー(b1)	種類	HEMA	GMA	—	—
	種類	HEMA	GMA	—	—
粒子の性状 赤外吸収分光法	前駆体ポリマー(A)のキーバンド	1460cm ⁻¹	1460cm ⁻¹	—	1460cm ⁻¹
	グラフトポリマー(B)のキーバンド	1720cm ⁻¹	1730cm ⁻¹	—	—
	X	0	0	—	0
	Y	0	0	—	0
	Z	0.25	0.31	—	0
粒子の性状	グラフト化率	3.4%	8.2%	—	0%
	平均粒径	30μm	30μm	—	30μm
水分散体の分散性		○	○	—	×
滑り性評価	静摩擦係数	0.4	0.3	7.1	0.5
	動摩擦係数	0.7	0.4	2	0.8
耐摩耗性評価	摩耗量	1mg	2mg	140mg	32mg
	動摩擦係数(1回目)	0.2	0.2	1.4	0.2
	動摩擦係数(2000回目)	0.2	0.3	破膜により測定継続不可	0.3
	動摩擦係数(20000回目)	0.3	0.2		0.3
	動摩擦係数(30000回目)	0.2	0.2		破膜により測定継続不可
	動摩擦係数(40000回目)	0.3	0.3		破膜により測定継続不可

表 1 B における各評価方法を以下に示す。

[0336] <水分散性評価>

前述したように、各粒子を水性ウレタン樹脂に加え、攪拌して、分散させた水性分散体組成物において、分散後の状態を観察して、以下の基準にて分散性を評価した。

[0337] ○：攪拌停止 60 秒後に、目視にてポリマーの均一分散が確認できる。

[0338] △：攪拌停止 5 秒後に、目視にてポリマーの均一分散が確認できるが、攪拌停止 60 秒後に、目視にて相分離界面が確認できる。

[0339] ×：攪拌停止 5 秒後に、目視にて相分離界面が確認できる。

[0340] <滑り性評価>

得られた皮膜成形品を用いて、皮膜面をガラス平板（63 mm×63 mm×5 mm）に接触させ、室温にて皮膜成形品に 200 g の荷重をかけて 10

0 mm／分の速度で滑らせた際の応力をロードセルによって検知することで、静摩擦係数および動摩擦係数を求めた。

[0341] ＜耐摩耗性評価＞

得られた皮膜成形品を用いて、皮膜面をガラス板（先端R 10）に接触させ、室温にて皮膜成形品に500 gの荷重をかけ、往復48回／分の速度で40000回往復摺動させ、その前後の質量差を摩耗量として求めた。さらに、往復摺動1回目、2000回目、20000回目、30000回目および40000回目の動摩擦係数を測定した。

[0342] 〔硬化性樹脂組成物〕

〔実施例C1〕

前述した実施例A1と同様に行い、103.4 gのグラフトコポリマーである固形物を得た。150 mLのプラスチック容器に、得られたグラフトコポリマー2 g、エポキシ樹脂（商品名：JER828、三菱化学株式会社製）15 g、硬化剤として変性芳香族アミン（商品名：JERキュアW、三菱化学株式会社製）5 gを装入し、自転公転式脱泡ミキサーを用いて2000 rpmで2分間攪拌し、さらに脱泡を3分間行い、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物をテフロン（登録商標）製のシャーレーに注入し、120℃で2時間、その後170℃で2時間硬化させ、平板の成形品であるサンプルを作製した。

[0343] 〔実施例C2〕

前述した実施例A2と同様に行い、108.2 gのグラフトコポリマーである固形物を得た。この固形物を用い、以降の工程は実施例C1と同様に行った。

[0344] 〔比較例C1〕

前記グラフトコポリマーを用いなかったこと以外は実施例C1と同様に行った。

[0345] 〔比較例C2〕

前記グラフトコポリマー2 gにかえて平均粒径0.03 mmの超高分子量

PEパウダー（三井化学社製、ミペロンXM-221U）2gを用いたこと以外は実施例C1と同様に行った。

[0346] 以上の実施例および比較例において、各原材料の仕込み量およびグラフトコポリマーの性状を表1Cに示す。また、以上の成形品の滑り性、耐摩耗性を評価した結果を表1Cに示す。

[0347] [表1C]

表1C

		実施例C1	実施例C2	比較例C1	比較例C2
前駆体ポリマー(A)	質量部	100	100	—	100
グラフトモノマー(b1)	質量部	25.6	12.1	—	—
	種類	HEMA	GMA	—	—
グラフトコポリマーの性状 赤外吸収分光法	前駆体ポリマー(A)のキーバンド	1460cm ⁻¹	1460cm ⁻¹	—	1460cm ⁻¹
	グラフトポリマー(B)のキーバンド	1720cm ⁻¹	1730cm ⁻¹	—	—
	X	0	0	—	—
	Y	0	0	—	—
	Z	0.25	0.31	—	—
	グラフトコポリマーのグラフト化率	3.4%	8.2%	—	—
滑り性評価	動摩擦係数	0.17	0.17	0.71	0.29
耐摩耗性評価	比摩耗量(10 ⁻³ mm ³ /kgf・km)	110	90	20000	2600

表1Cにおける各評価方法を以下に示す。

[0348] <滑り性評価、耐摩耗性評価>

JIS K7218「プラスチックの滑り摩耗試験A法」に準拠して、松原式摩擦摩耗試験機を使用して動摩擦係数および比摩耗量を測定し、滑り性評価および耐摩耗性を評価した。試験条件は、相手材：S45C、速度：50cm/秒、距離：3km、荷重：15kg、測定環境温度：23℃とした。

[0349] [プリプレグと繊維強化複合材料]

以下のプリプレグの作製および評価は、特に断りのない限り、温度25℃±2℃、相対湿度50%の雰囲気で行った。

[0350] [製造例D1]

前述した実施例A1と同様に行い、103.4gのグラフトコポリマーである粒子(S1)を得た。

[0351] [製造例D2]

粒子(S1)に200kGyの電子線照射を行い、架橋体である粒子(S2)を得た。

[0352] 〔製造例D3〕

前述した実施例A2と同様に行い、108.2gのグラフトコポリマーである粒子(S3)を得た。

[0353] 〔製造例D4〕

粒子(S3)に200kGyの電子線照射を行い、架橋体である粒子(S4)を得た。

[0354] 〔参考例D1〕

平均粒径0.03mmの超高分子量PEパウダー

(三井化学社製、ミペロン(商標)XM-221U)

以上の製造例等における各原材料の種類や、得られたまたは用いた各粒子の平均粒径、グラフト化率、架橋の有無および赤外吸収分光測定結果を表1Dに示す。

[0355] [表1D]

表1D

	製造例D1	製造例D2	製造例D3	製造例D4	参考例D1
粒子	S1	S2	S3	S4	XM-221U
前駆体ポリマー(A)	XM-221U	XM-221U	XM-221U	XM-221U	—
グラフトモノマー(b1)	HEMA	HEMA	GMA	GMA	—
電子線照射の有無	無し	有り	無し	有り	—
架橋の有無	非架橋	架橋	非架橋	架橋	—
平均粒径(μm)	30	30	30	30	30
(A)のキーバンド	1460 cm^{-1}	1460 cm^{-1}	1460 cm^{-1}	1460 cm^{-1}	1460 cm^{-1}
(B)のキーバンド	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	—
X	0	0	0	0	0
Y	0	0	0	0	0
Z	0.25	0.25	0.31	0.31	0
グラフト化率(%)	3.4	3.4	8.2	8.2	0

＜粒子の架橋の有無＞

粒子を流動パラフィンに5質量%添加し、180℃雰囲気下の加熱オーブンで1時間放置した後、室温まで冷却した際の粒子形状を観察した。流動パラフィンに溶解してゲル状になった場合には、その粒子は非架橋体であると

評価し、粒子形状が保持されていた場合には、その粒子は架橋体であると評価した。

[0356] 〔実施例 D 1 ～ 16、比較例 D 2 ～ 5〕

マトリックス樹脂の母材となる熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂（商品名：JER828、三菱化学株式会社製）を用い、硬化剤として変性芳香族アミン（商品名：JERキュアW、三菱化学株式会社製）を用いた。配合量はエポキシ樹脂100部に対して、変性芳香族アミン25部とした。これらを混合して混合物（以下「混合物1」ともいう）を調製した。

[0357] 前記混合物1に、上記で得られた粒子（S1）～（S4）、平均粒径0.03mmの超高分子量PEパウダー（三井化学社製、ミペロン（商標）XM-221U）のいずれかを、表2Dおよび表3Dに示す濃度（得られる樹脂組成物の量を100質量%とする）で添加し、ホットスターラーで600rpm、100℃の条件で24時間攪拌および混合し、ワニス状の樹脂組成物を作製した。

[0358] 前記樹脂組成物と炭素繊維の平織物（商品名：トレカクロス、東レ株式会社製）とを用い、ハンドレイアップ法で12層の積層プリプレグを作製した。積層プリプレグを4kPaの圧力を負荷しながら、100℃で2時間、その後175℃で4時間硬化させて繊維強化複合材料である平板のサンプルを作製した。

[0359] 〔比較例 D 1〕

実施例D1等で調製した前記混合物1をホットスターラーで600rpm、100℃の条件で24時間攪拌および混合し、ワニス状の樹脂組成物を作製した。この樹脂組成物を用い、以降の工程は実施例D1等と同様にして平板のサンプルを作製した。

[0360] 以上のサンプルを用いて、後述する方法により、引張強度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率および層間破壊靱性値を測定した。結果を表2Dおよび表3Dに示す。

[0361]

[表2D]

表 2 D

	実施例 D1	実施例 D2	実施例 D3	実施例 D4	実施例 D5	実施例 D6	実施例 D7	実施例 D8	実施例 D9	実施例 D10	実施例 D11	実施例 D12
粒子	S1	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3
粒子濃度(質量%)	1	2.5	5	9	1	2.5	5	9	1	2.5	5	9
引張強度 (MPa)	550	555	530	520	590	590	560	545	560	560	540	530
引張弾性率 (MPa)	53	52	52	52	54	52	52	51	52	52	51	51
曲げ強度 (MPa)	710	700	680	650	775	765	725	660	720	710	680	680
曲げ弾性率 (GPa)	55	56	55	57	55	56	55	55	55	56	55	54
層間破壊靱性値 (KJ/m ²)	2.32	2.27	2.16	2.15	2.48	2.40	2.20	2.18	2.45	2.41	2.28	2.23

[0362] [表3D]

表 3 D

	実施例 D13	実施例 D14	実施例 D15	実施例 D16	比較例 D1	比較例 D2	比較例 D3	比較例 D4	比較例 D5
粒子	S4	S4	S4	S4	-	XM-221U	XM-221U	XM-221U	XM-221U
粒子濃度(質量%)	1	2.5	5	9	0	1	2.5	5	9
引張強度 (MPa)	590	590	575	555	475	510	515	490	485
引張弾性率 (MPa)	53	52	51	53	48	52	52	51	50
曲げ強度 (MPa)	785	775	725	690	650	660	640	630	620
曲げ弾性率 (GPa)	55	56	55	55	53	55	55	55	55
層間破壊靱性値 (KJ/m ²)	2.55	2.54	2.30	2.27	1.98	2.03	2.03	2.01	1.99

表 2 D および表 3 D における各評価方法を以下に示す。

[0363] <複合材料の引張強度、引張弾性率>

引張強度および引張弾性率は、引張試験により測定した。幅 20 mm、長さ 200 mm の試験片の両端に長さ 50 mm のアルミ製タブを装着した。テンシロン万能試験機 (R T C - 1 3 5 0 A、オリエンテック社製) を用い、試験速度 1 mm / 分で行った。

[0364] <複合材料の曲げ強度、曲げ弾性率>

曲げ強度および曲げ弾性率は、J I S K 7 0 7 4 に記載の 3 点曲げ試験により測定した。幅 15 mm、長さ 100 mm の試験片を用意し、インストロン万能試験機 (T y p e 5 5 R 4 0 2 6、インストロン社製) を用い、試験速度 5 mm / 分で行った。

[0365] <複合材料の層間破壊靱性値>

モード II 層間破壊靱性値は、E N F (E n d N o t c h e d F l e x u r e) 試験により測定した。幅 25 mm、長さ 140 mm、厚み 3 mm の

試験片に、初期き裂長さ40mmの初期き裂を導入した。インストロン万能試験機（Type 55R4026、インストロン社製）を用い、三点曲げ試験によりモードII層間破壊靱性値を求めた。試験速度は0.5mm/分とした。

[0366] 〔焼結シート〕

〔製造例E1〕

前述した実施例A1と同様に行い、グラフトコポリマーである粒子（S1）を得た。

[0367] 〔製造例E2〕

前述した実施例A2と同様に行い、グラフトコポリマーである粒子（S3）を得た。

[0368] 〔製造例E3〕

平均粒径0.03mmの超高分子量PEパウダー（三井化学社製、ミペロンXM-221U）に10kGyの電子線照射を行い、架橋体である粒子（cS1）を得た。

[0369] 〔製造例E4〕

平均粒径0.03mmの超高分子量PEパウダー（三井化学社製、ミペロンXM-221U）に100kGyの電子線照射を行い、架橋体である粒子（cS3）を得た。

[0370] 〔参考例E1〕

平均粒径0.03mmの超高分子量PEパウダー
（三井化学社製、ミペロンXM-221U）

以上の製造例等における各原材料の種類や、得られたまたは用いた各粒子の平均粒径、グラフト化率、架橋の有無および赤外吸収分光測定結果を表1Eに示す。

[0371]

[表1E]

表 1 E

	製造例E1	製造例E2	製造例E3	製造例E4	参考例E1
粒子	S1	S3	cS1	cS3	XM-221U
前駆体ポリマー(A)	XM-221U	XM-221U	XM-221U	XM-221U	-
単量体(b)	HEMA	GMA	-	-	-
平均粒径(μm)	30	30	30	30	30
電子線照射の有無	無し	無し	有り(10kGy)	有り(100kGy)	無し
(A)のキープバンド	1460cm^{-1}	1460cm^{-1}	1460cm^{-1}	1460cm^{-1}	1460cm^{-1}
(B)のキープバンド	1720cm^{-1}	1730cm^{-1}	-	-	-
X	0	0	0	0	0
Y	0	0	0	0	0
Z	0.25	0.31	0	0	0
グラフト化率(%)	3.4	8.2	0	0	0

〔実施例 E 1 ～ E 2、比較例 E 1 ～ E 3〕焼結シートの作製

製造例で得られた粒子または参考例の粒子を金型（寸法：厚さ 2 mm、幅 100 mm、高さ 100 mm）に振動充填し、150℃の温度で、60分間加熱して焼結成形を行い、厚さ 2 mm の焼結シートを得た。

[0372] [表2E]

表 2 E

	実施例E1	実施例E2	比較例E1	比較例E2	比較例E3
粒子	S1	S3	cS1	cS3	XM-221U
空隙率(%)	42	41	40	焼結不可	41
引張強度(MPa)	8.7	9.1	0.7	-	8.8
吸水率(%)	100	100	1	-	2

表 2 E における各評価方法を以下に示す。

[0373] ＜空隙率(%)＞

[(真の密度－見かけの密度) / 真の密度] × 100 (%) の式によって空隙率(%)を算出した。真の密度 (g / cm^3) とは、ポリオレフィン粒子の密度であり、見かけの密度 (g / cm^3) とは、焼結シートの質量を焼結シートの外寸から算出した容積で割った値である。

[0374] ＜引張強度(MPa)＞

J I S K 7 1 1 3 に準拠し、3 0 m m / 分、2 3 °C の条件で測定した。

[0375] (インストロン製引張試験機使用)

＜吸水率 (%)＞

純水を充満させた容器に予め質量を測定しておいた試料片（焼結シート）を入れ、1 0 分間静置した。前記試料片を取り出した直後に薬包紙で表面を2 回払拭した後の試料片の質量を計測した。試料片の質量変化率／空隙率×1 0 0 (%) の式によって、吸水率 (%) を算出した。

[0376] 表 2 E に記載したとおり、未変性のポリオレフィン粒子からなる焼結シートは、親水性が低かった。電子線照射量が小さい条件で変性したポリオレフィン粒子からなる焼結シートは、強度が低く、また親水性も低かった。また、電子線照射量が大きい条件で変性したポリオレフィン粒子からなるシートは、焼結することができなかった。これに対して、特定の粒子 (S) からなる焼結シートは、強度を維持しているとともに、親水性が高かった。

[0377] 〔傾斜型ポリマー固形物〕

〔実施例 F 1 〕

前駆体ポリマー (A) として M F R = 5 6 g / 1 0 分 (1 9 0 °C)、密度 8 6 2 k g / m³、平均粒径 4 . 5 m m のエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー (b 1) としてメタクリル酸メチル (MMA) を用いた。

[0378] まず、エチレン・プロピレンランダム共重合体ペレット 1 0 0 g を窒素雰囲気下にて、あらかじめ 5 w t % 濃度に調整したトリブチルホウ素 (T B B) / n - ブタノール溶液に一昼夜浸しておき、そのあと濾過した T B B 含浸ペレットを準備した。含浸した T B B 相当量は 1 . 4 g であった。

[0379] 窒素雰囲気下、純水 5 0 0 g を 2 L のセパラブルフラスコに装入し、撹拌しながら窒素を毎分 2 L の速度で 3 0 分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、上記で準備した T B B 含浸ペレットを装入し、液温を 4 0 °C に調整した。引き続き、撹拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を 3 0 m L、液中に通気した。3 0 分経過後に、MMA を 2 4 . 7 g、連鎖移動

剤として3-メルカプトプロピオン酸を0.26gをそれぞれ装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0380] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0381] 〔実施例F2〕

前駆体ポリマー(A)としてMFR=56g/10分(190℃)、密度862kg/m³、平均粒径4.5mmのエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー(b1)としてメタクリル酸メチル(MMA)を用いた。

[0382] まず、エチレン・プロピレンランダム共重合体ペレット100gを窒素雰囲気下にて、あらかじめ5wt%濃度に調整したトリブチルホウ素(TBB)/n-ブタノール溶液に一昼夜浸しておき、そのあと濾過したTBB含浸ペレットを準備した。含浸したTBB相当量は1.5gであった。

[0383] 窒素雰囲気下、純水500gを2Lのセパラブルフラスコに装入し、撹拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気(窒素バブリング)したあと、上記で準備したTBB含浸ペレットを装入し、液温を40℃に調整した。引き続き、撹拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を30mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを24.5g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0384] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0385] 〔実施例F3〕

前駆体ポリマー(A)としてMFR=0.8g/10分(230℃)、平均粒径0.33mmのランダムPPパウダー(プライムポリマー社製、B251P)を用い、グラフトモノマー(b1)としてメタクリル酸メチル(MMA)を用いた。

[0386] 窒素雰囲気下、純水200gを0.5Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を2.61g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を1500mL、液中に通気したあと、ランダムPPパウダーを10g装入した。30分経過後に、MMAを4.83g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0387] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0388] 〔実施例F4〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=7g/10分（230℃）、密度884kg/m³、平均粒径4mmのプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸メチル（MMA）を用いた。

[0389] 窒素雰囲気下、純水1000gとプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレット100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.18g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を120mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを26g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0390] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0391] 〔実施例F5〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=7g/10分（230℃）、密度884kg/m³、平均粒径4mmのプロピレン・ブテンランダム共重合体ペ

ットを用い、グラフトモノマー（b 1）としてメタクリル酸（MA）を用いた。

[0392] まず、プロピレン・ブテンランダム共重合体ペレット 100 g を窒素雰囲気下にて、MA に 5 日間浸しておき、そのあと濾過した MA 含浸ペレットを準備した。含浸した MA 相当量は 12 g であった。

[0393] 窒素雰囲気下、純水 500 g と上記で準備した MA 含浸ペレットを 2 L のセパラブルフラスコに装入し、液温を 40℃ に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分 2 L の速度で 30 分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を 0.1 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を 30 mL、液中に通気したあと 2 時間反応させた。反応終了後に空気を毎分 2 L の速度で 5 分間、液中に通気した。

[0394] その後、生成したポリマーをグラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃ で 8 時間、真空乾燥を行った。

[0395] 〔実施例 F 6〕

前駆体ポリマー（A）として MFR = 7 g / 10 分（230℃）、密度 84 kg / m³、平均粒径 4 mm のプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー（b 1）としてメタクリル酸 n-ブチル（n-BMA）を用いた。

[0396] 窒素雰囲気下、純水 500 g とプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレット 100 g とを 2 L のセパラブルフラスコに装入し、液温を 40℃ に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分 2 L の速度で 30 分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を 0.05 g 装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を 30 mL、液中に通気した。30 分経過後に、n-BMA を 34 g 装入して、2 時間反応させた。反応終了後に空気を毎分 2 L の速度で 5 分間、液中に通気した。

[0397] その後、生成したポリマーをグラスフィルターで濾過してアセトンで充分

洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0398] 〔実施例F7〕

前駆体ポリマー（A）としてMFR=7g/10分（230℃）、密度884kg/m³、平均粒径4mmのプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸tert-ブチル（t-BMA）を用いた。

[0399] 窒素雰囲気下、純水500gとプロピレン・ブテンランダム共重合体ペレット100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.05g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を30mL、液中に通気した。30分経過後に、t-BMAを34.2g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0400] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0401] 〔実施例F8〕

前駆体ポリマー（A）として平均粒径6mmのポリカーボネートペレット（帝人社製、パンライト L-1225Y）を用い、グラフトモノマー（b1）としてメタクリル酸メチル（MMA）を用いた。

[0402] 窒素雰囲気下、純水50gとポリカーボネートペレット10gとを0.1Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分1Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.052g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を30mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを2.49g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分1Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0403] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分

洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0404] 〔実施例F9〕

前駆体ポリマー（A）として、ホモPP（プライムポリマー社製、F113G）をTダイを用いて押出成形し、平均厚み0.05mmのキャストフィルムから4cm×4cmに切り出したものを用いた。また、グラフトモノマー（b1）として、メタクリル酸メチル（MMA）を用いた。

[0405] 窒素雰囲気下、純水50gと上記4cm×4cmのPPフィルム0.034gとを0.1Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分1Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.051g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を30mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを0.21g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中に通気した。

[0406] その後、フィルムをアセトンで充分洗浄し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0407] 〔参考例F1〕

前駆体ポリマーとしてMFR=56g/10分（190℃）、密度862kg/m³、平均粒径4.5mmのエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレットを用い、グラフトモノマーとしてメタクリル酸メチル（MMA）を用いた。

[0408] 窒素雰囲気下、純水1000gとエチレン・プロピレンランダム共重合体ペレット100gとを2Lのセパラブルフラスコに装入し、液温を40℃に調整した。その後、攪拌しながら窒素を毎分2Lの速度で30分間、液中に通気（窒素バブリング）したあと、トリブチルホウ素（TBB）を0.2g装入した。引き続き、攪拌しながら窒素雰囲気下で、注射器を使って空気を120mL、液中に通気した。30分経過後に、MMAを25.7g装入して、2時間反応させた。反応終了後に空気を毎分2Lの速度で5分間、液中

に通気した。

[0409] その後、生成したポリマーをガラスフィルターで濾過してアセトンで充分洗淨し、60℃で8時間、真空乾燥を行った。

[0410] 〔比較例 F 1〕

前述した比較例 A 1 と同様に行った。

[0411] 〔比較例 F 2〕

前述した比較例 A 2 と同様に行った。

[0412] 〔比較例 F 3〕

前述した比較例 A 3 と同様に行った。

[0413] 以上の実施例および比較例において、各原材料の仕込み量、グラフト条件およびグラフトコポリマーの性状を表 1-1 F および表 1-2 F に示す。

[0414]

[表1-1F]

表1-1F

前駆体ポリマー(A)	種類	単位	実施例F1	実施例F2	実施例F3	実施例F4	実施例F5	実施例F6	実施例F7
			100	100	100	100	100	100	100
原材料	エチレン・プロピレン共重合体 (平均粒径: 4.5nm)	質量部	24.7	24.5	ランダムPP (平均粒径: 0.33nm)	プロピレン・ブテン共重合体 (平均粒径: 4nm)	プロピレン・ブテン共重合体 (平均粒径: 4nm)	プロピレン・ブテン共重合体 (平均粒径: 4nm)	プロピレン・ブテン共重合体 (平均粒径: 4nm)
	グラフトモノマー(b1)	質量部	24.7	24.5	48.3	26	12	34	34.2
	種類	-	MMA	MMA	MMA	MMA	MA	n-BMA	t-BMA
	開始剤	質量部	1.4	1.5	26.1	0.18	0.1	0.05	0.05
グラフト条件	種類	-	TBB	TBB	TBB	TBB	TBB	TBB	TBB
	溶媒	-	水	水	水	水	水	水	水
	グラフトモノマー事前含浸	-	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし
	開始剤事前含浸	-	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
グラフトコポリマー(C)の性状	連鎖移動剤	-	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	反応温度	°C	40	40	40	40	40	40	40
	反応時間	hr	2	2	2	2	2	2	2
	前駆体ポリマーの形状保持性	-	○	○	○	○	○	○	○
赤外吸収分光測定	前駆体ポリマー(A)のキープバンド	cm ⁻¹	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1461 (CH ₃ 変角振動)	1461 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)
	グラフトポリマー(B)のキープバンド	cm ⁻¹	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1698 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1725 (C=O伸縮振動)
	X	-	0.42	0.17	0.12	0.02	0.04	0.02	0.01
	Y	-	0.45	0.29	0.36	0.03	0.05	0.04	0.02
グラフト化率	Z	-	1.03	4.80	1.84	0.18	2.00	0.20	0.05
	%	-	6.9	13.7	42	7.8	6.1	17.4	12.5

Xは(x)における、Abs(Bのキープバンド)/Abs(Aのキープバンド)の値
Yは(y)における、Abs(Bのキープバンド)/Abs(Aのキープバンド)の値
Zは(z)における、Abs(Bのキープバンド)/Abs(Aのキープバンド)の値

[0415] [表1-2F]

表 1-2 F

グラフト コポリマー (C)の性状	前駆体ポリマー(A) 種類	単位	実施例F8	実施例F9	参考例F1	比較例F1	比較例F2	比較例F3
			質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
原材料	前駆体ポリマー(A)	質量部	100	100	100	100	100	100
	種類	—	ポリカーボネート (平均粒径:6mm)	ホモPPフィルム (平均厚み:0.05mm)	エチレン・プロピレン 共重合体 (平均粒径:4.5mm)	エチレン・プロピレン 共重合体 (平均粒径:4.5mm)	ホモPP (平均粒径:0.33mm)	ホモPP (平均粒径:0.38mm)
	グラフトモノマー(b1)	質量部	24.9	618	25.7	100	25	8.3
	種類	—	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MAH
	開始剤	質量部	0.52	150	0.2	5	0.5	6.8
	種類	—	TBB	TBB	TBB	TBB	TBB	PBI
	溶媒	—	水	水	水	トルエン	n-ヘプタン	トルエン
	グラフトモノマー事前含浸	—	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	開始剤事前含浸	—	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	連鎖移動剤	—	なし	なし	なし	なし	なし	なし
グラフト条件	反応温度	℃	40	40	40	40	40	125
	反応時間	hr	2	2	2	2	2	5
	前駆体ポリマーの形状保持性	—	○	○	○	×	○	○
	赤外吸収分光測定	cm ⁻¹	1603 (C=O伸縮振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1377 (CH ₃ 変角振動)	1460 (CH ₂ 変角振動)
グラフト コポリマー (C)の性状	グラフトポリマー(B) のキーバンド	cm ⁻¹	1728 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1730 (C=O伸縮振動)	1780 (C=O伸縮振動)
	X	—	1.19	0.92	0	0.05	0.01	0.16
	Y	—	1.24	1.24	0	0.04	0.01	0.13
	Z	—	14.95	1.29	0.20	0.04	0.01	0.14
グラフト化率		%	13.3	29.3	8.5	0.8	0.7	3.3

Xは(x)における、Abs(Bのキーバンド)/Abs(Aのキーバンド)の値
Yは(y)における、Abs(Bのキーバンド)/Abs(Aのキーバンド)の値
Zは(z)における、Abs(Bのキーバンド)/Abs(Aのキーバンド)の値

[実施例 F 10]

Y u b a s e - 4 (S K L u b r i c a n t s 社製) を用い、実施例 F 1 で得られた傾斜型グラフトコポリマーの 10 質量%溶液 (ポリマーコンセントレイト) を調製した後、ベースオイルとしての Y u b a s e - 4 と流動点降下剤としてのルブラン 165 (東邦化学株式会社製) それぞれを配合し、潤滑油組成物を調製した。

[0416] [比較例 F 4]

参考例 F 1 で得られたポリマーを用いた以外は、実施例 F 10 と同様にして潤滑油組成物を調製した。

[0417] [比較例 F 5]

実施例 F 1 および参考例 F 1 で使用した前駆体ポリマーである、エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例 F 10 と同様にして潤滑油組成物を調製した。

[0418] 以上の実施例および比較例において、配合比および評価結果を表 2 F に示す。なお、ポリマーコンセントレイトの配合量を調整することにより、100℃において一定の動粘度 (10 mm²/s) となるように配合サンプルを調製した。

[0419] [表2F]

表 2F

			実施例 F10	比較例 F4	比較例 F5
配合処方	配合したポリマー		実施例 F1	参考例 F1	エチレン・プロピレンランダム共重合体
	ポリマー	wt%	1.88	1.80	1.73
	流動点降下剤	wt%	0.30	0.30	0.30
	ベースオイル	wt%	97.82	97.90	97.97
潤滑油性能	外観	—	○	×	○
	動粘度 (40℃)	mm ² /s	54.2	54.5	54.9
	動粘度 (100℃)	mm ² /s	10.1	10.0	10.0
	粘度指数	—	176	172	170
	SSI	%	6.1	10.7	5.5

表 2 F における各評価方法を以下に示す。

[0420] ＜オイル粘度特性改質評価＞

傾斜型グラフトコポリマーの特性を評価する上で、得られた傾斜型グラフトコポリマーをオイルに添加した場合の、オイルの粘度特性改質効果を評価した。

[0421] ・溶解性（外観）

ポリマーのベースオイルへの溶解性を以下のように評価した。ポリマーコンセントレイト調製後、室温で一週間静置し、外観を観察した。

[0422] ○：沈殿物、浮遊物なし

×：沈殿物、もしくは浮遊物あり

・粘度特性

動粘度、粘度指数は、J I S K 2 2 8 3 に記載の方法により、1 0 0℃および4 0℃での動粘度を測定し、粘度指数を算出した。

[0423] ・Shear Stability Index (SSI)

J P I - 5 S - 2 9 - 8 8 に基づいて測定を行った。SSI は高せん断条件下で潤滑油中の共重合体の分子鎖が切断することによる動粘度の損失の尺度であり、SSI が大きい値である程、動粘度の損失が大きいことを示す。

産業上の利用可能性

[0424] 本発明によれば、ポリマーの表面だけに種々の官能基を高い割合で導入したコアシェル型グラフトコポリマー、またはポリマーの中心部よりも表面付近に種々の官能基を高い割合で導入した傾斜型グラフトコポリマーによって、原料ポリマーの特徴を生かしたまま、原料ポリマーのままでは困難であった他材料との親和性を発現させることが可能となる。

[0425] 本発明の成形品の用途は特に限定されないが、例えば各種ポリマーアロイの相溶化剤や改質剤、接着剤、ワニス、水性分散体、粉体塗料等のコーティング材として好適に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（C）を含むコアシェル型ポリマー固形物であり、その固形物のコア部（a）が前駆体ポリマー（A）に由来する主鎖部を含み、かつ、シェル部（b）がポリマー（B）に由来するグラフト部を含み、さらに下記要件（I）を満たす、コアシェル型ポリマー固形物。

要件（I）：前記固形物の中心（x）、中心（x）から表面までの距離が最短となる表面の点（z）、および中心（x）と点（z）とを結ぶ線分の中点（y）を通る断面の赤外吸収分光測定において、中心（x）、中点（y）および点（z）における吸光度（Abs）が、以下の関係を満たす。

$$X < 0.01$$

$$Y < 0.01$$

$$Z \geq 0.01$$

但し、

Xは、中心（x）における、Abs（ポリマー（B）のキーバンド）／Abs（ポリマー（A）のキーバンド）の値であり、

Yは、中点（y）における、Abs（ポリマー（B）のキーバンド）／Abs（ポリマー（A）のキーバンド）の値であり、

Zは、点（z）における、Abs（ポリマー（B）のキーバンド）／Abs（ポリマー（A）のキーバンド）の値である。

[請求項2] 粒子（S）であり、その平均粒径が0.0001mm～1000mmである請求項1に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[請求項3] 平均厚みまたは径が、0.0001mm～50mmの成形加工品である請求項1に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[請求項4] 前記前駆体ポリマー（A）が、炭素数2～18の α -オレフィンから選ばれる1種または2種以上の α -オレフィンからなる重合体であ

る請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のコアシェル型ポリマー固形物。
。

[請求項5] 前記ポリマー（B）が、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体（b 1）を少なくとも 1 種含むモノマー成分の重合体である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のコアシェル型ポリマー固形物。

[請求項6] 以下の式で示すグラフト化率（％）が、1％以上150％以下である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のコアシェル型ポリマー固形物。
。

グラフト化率（％）

$$= [\text{ポリマー（B）の質量} / \text{前駆体ポリマー（A）の質量}] \times 100$$

[請求項7] 前駆体ポリマー（A）を含有する固形物に対し、その形状を保持したまま前記ポリマー（A）とは異なるポリマー（B）をグラフトし、前記ポリマー（A）に由来する構造単位を含むコア部（a）と、前記ポリマー（B）に由来する構造単位を含むシェル部（b）とを有する固形物を製造する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のコアシェル型ポリマー固形物の製造方法。

[請求項8] 前記前駆体ポリマー（A）を含有する固形物は、その平均粒径が0.0001mm～1000mmの粒子である請求項 7 に記載のコアシェル型ポリマー固形物の製造方法。

[請求項9] 前記前駆体ポリマー（A）を含有する固形物は、その平均厚みまたは径が0.0001mm～50mmの成形加工品である請求項 7 に記載のコアシェル型ポリマー固形物の製造方法。

[請求項10] 請求項 1、4、5 または 6 に記載のコアシェル型ポリマー固形物である粒子（S）（ただし、前記要件（1）における「固形物の中心（x）」は、「粒子（S）の中心（x）」となる）と、水とを含有する水性分散体組成物。

- [請求項11] 前記粒子（S）の平均粒径が、 $150\mu\text{m}$ 以下である請求項10に記載の水性分散体組成物。
- [請求項12] 請求項10または11に記載の水性分散体組成物を含有する塗料組成物。
- [請求項13] ウレタン樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる1種以上をさらに含有する請求項12に記載の塗料組成物。
- [請求項14] 請求項12または13に記載の塗料組成物から形成された皮膜。
- [請求項15] 請求項12または13に記載の塗料組成物を、木質材料、建築材料、土木材料、自動車材料、端末用材料、電気電子材料、OA機器用材料、スポーツ用具材料、はきもの材料、繊維植毛材料または包装材料からなる基体に塗布してなる、皮膜形成物。
- [請求項16] 請求項1、4、5または6に記載のコアシェル型コポリマー固形物である粒子（S）（ただし、前記要件（I）における「固形物の中心（x）」は、「粒子（S）の中心（x）」となる）と、硬化性樹脂（D）と、硬化剤（E）とを含有する硬化性樹脂組成物。
- [請求項17] 前記粒子（S）の平均粒径が、 $150\mu\text{m}$ 以下である請求項16に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項18] 前記硬化性樹脂（D）が、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂から選ばれる1種以上を含む請求項16または17に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項19] 請求項16～18のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項20] 請求項16～18のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物または請求項19に記載の硬化物を用いた摺動部品。
- [請求項21] 強化繊維（F）および樹脂組成物（G）を含むプリプレグであって、
前記樹脂組成物（G）が、請求項1、4、5または6に記載のコアシェル型ポリマー固形物である粒子（S）（ただし、前記要件（I）

における「固形物の中心（ x ）」は、「粒子（ S ）の中心（ x ）」となる）を0.1～20質量%含み、かつ熱硬化性樹脂（ H ）および硬化剤（ I ）を含む、プリプレグ。

[請求項22] 前記粒子（ S ）が、非架橋体または架橋体である請求項21に記載のプリプレグ。

[請求項23] 前記粒子（ S ）の平均粒径が、 $150\mu m$ 以下である請求項21または22に記載のプリプレグ。

[請求項24] 前記強化繊維（ F ）が、炭素繊維である請求項21～23のいずれか1項に記載のプリプレグ。

[請求項25] 前記熱硬化性樹脂（ H ）がエポキシ樹脂であり、前記硬化剤（ I ）がエポキシ硬化剤である請求項21～24のいずれか1項に記載のプリプレグ。

[請求項26] 請求項21～25のいずれか1項に記載のプリプレグを硬化させるなる繊維強化複合材料。

[請求項27] 少なくとも、請求項1、4、5または6に記載のコアシェル型ポリマー固形物である粒子（ S ）（ただし、前記要件（ I ）における「固形物の中心（ x ）」は、「粒子（ S ）の中心（ x ）」となる）を焼結してなる焼結シート。

[請求項28] 前記粒子（ S ）の平均粒径が、 $150\mu m$ 以下である請求項27に記載の焼結シート。

[請求項29] 請求項27または28に記載の焼結シートからなる、濾過フィルター、加湿エレメントまたはプリンター用インク吸収体。

[請求項30] 前駆体ポリマー（ A ）に由来する主鎖部と、前記ポリマー（ A ）とは異なるポリマー（ B ）に由来するグラフト部とを有するグラフトコポリマー（ C ）を含む傾斜型ポリマー固形物であり、前記固形物の中心（ x ）、中心（ x ）から表面までの距離が最短となる表面の点（ z ）、および中心（ x ）と点（ z ）とを結ぶ線分の midpoint（ y ）を通る断

面の赤外吸収分光測定において、中心（ x ）、中点（ y ）および点（ z ）における吸光度（ Abs ）が、以下の関係を満たす傾斜型ポリマー固形物。

$$X \geq 0.01$$

$$Y \geq 0.01$$

$$Z \geq 0.01$$

且つ、

$$X < Y < Z$$

但し、

X は、中心（ x ）における、 Abs （ポリマー（ B ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（ A ）のキーバンド）の値であり、

Y は、中点（ y ）における、 Abs （ポリマー（ B ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（ A ）のキーバンド）の値であり、

Z は、点（ z ）における、 Abs （ポリマー（ B ）のキーバンド）／ Abs （ポリマー（ A ）のキーバンド）の値である。

[請求項31] 平均粒径が、 $0.0001\text{ mm} \sim 1000\text{ mm}$ の粒子である請求項30に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[請求項32] 平均厚みまたは径が、 $0.0001\text{ mm} \sim 50\text{ mm}$ の成形加工品である請求項30に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[請求項33] 前記前駆体ポリマー（ A ）が、炭素数2～18の α -オレフィンから選ばれる1種または2種以上の α -オレフィンからなる重合体である請求項30～32のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[請求項34] 前記ポリマー（ B ）が、エチレン性不飽和基と極性官能基とを同一分子内に有する単量体を少なくとも1種含むモノマー成分の重合体である請求項30～33のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物。

[請求項35] 以下の式で示すグラフト化率（％）が、1％以上150％以下である請求項30～34のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物。

グラフト化率 (%)

$$= [\text{ポリマー (B) の質量} / \text{前駆体ポリマー (A) の質量}] \times 100$$

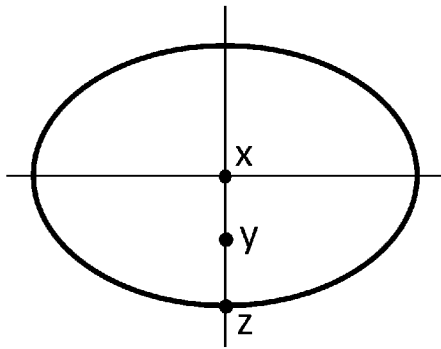
[請求項36] 前駆体ポリマー (A) を含有する固形物に対し、その形状を保持したまま前記ポリマー (A) とは異なるポリマー (B) をグラフトする請求項30～35のいずれか1項に記載の傾斜型ポリマー固形物の製造方法。

[請求項37] 前記前駆体ポリマー (A) を含有する固形物は、その平均粒径が0.0001mm～1000mmの粒子である請求項36に記載の傾斜型ポリマー固形物の製造方法。

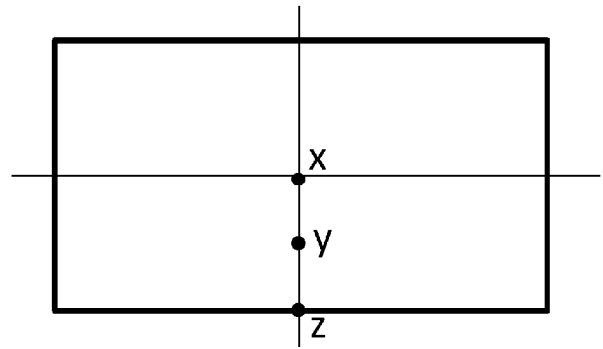
[請求項38] 前記前駆体ポリマー (A) を含有する固形物は、その平均厚みまたは径が0.0001mm～50mmの成形加工品である請求項36に記載の傾斜型ポリマー固形物の製造方法。

[図1]

(a) ヘレット



(b) フィルム



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/043926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F291/00 (2006.01) i, B01D39/16 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i,
C08J9/24 (2006.01) i, C08L51/00 (2006.01) i, C09D133/08 (2006.01) i,
C09D151/00 (2006.01) i, C09D151/06 (2006.01) i, C09D175/04 (2006.01) i,
C10M171/00 (2006.01) i, C10N30/02 (2006.01) n, C10N30/06 (2006.01) n

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)

Int.Cl. C08F255/00-255/10, C08F283/02, C08F291/00-291/18, C08J5/24,
C08J9/24, C08L51/00, C08L51/06, C08J7/16-7/18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 48-44386 A (KURARAY CO., LTD.) 26 June 1973, claims, page 2, upper right column, line 4 to page 3, upper left column, line 19, page 3, lower left column, line 2 to lower right column, line 13, examples (Family: none)	1-38
Y	JP 54-43595 A (SHOWA DENSEN DENRAN KABUSHIKI KAISHA) 06 April 1979, claims, page 2, upper right column, line 13 to lower left column, line 5 (Family: none)	1-38



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
05 February 2018 (05.02.2018)

Date of mailing of the international search report
27 February 2018 (27.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/043926

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	OKAMURA, Hirokazu, SUDO, Atushi, ENDO, Takeshi, "Generation of Radical Species on Polypropylene by Alkylborane-Oxygen System and Its Application to Graft Polymerization, Journal of Polymer Science. Part A". Polymer Chemistry, 2009, vol. 47, no. 22, pp. 6163-6167	1-38
Y A	JP 2010-241885 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 28 October 2010, claims, paragraphs [0040], [0043], [0112]-[0113], examples 29-30 (Family: none)	1-29 30-38
Y A	JP 11-223821 A (SEKISUI FINECHEM CO., LTD.) 17 August 1999, claims, paragraphs [0022]-[0023], [0027], [0045], [0048]-[0050], example 1 (Family: none)	1-3, 5-11 4, 12-38
A	JP 2014-196444 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 16 October 2014 (Family: none)	1-38
A	JP 2011-26508 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 10 February 2011 (Family: none)	1-38
A	JP 2013-203863 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 07 October 2013 (Family: none)	1-38
A	JP 7-149843 A (KANEKA CORP.) 13 June 1995 & US 2002/0198326 A1 & WO 1995/013320 A1 & EP 679684 A1 & CN 1116429 A	1-38
A	JP 54-1358 B1 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 23 January 1979 & GB 1293418 A & DE 2053191 A1	1-38

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F291/00(2006.01)i, B01D39/16(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08J9/24(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C09D133/08(2006.01)i, C09D151/00(2006.01)i, C09D151/06(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C10M171/00(2006.01)i, C10N30/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F255/00-255/10, C08F283/02, C08F291/00-291/18, C08J5/24, C08J9/24, C08L51/00, C08L51/06, C08J7/16-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 48-44386 A (株式会社クラレ) 1973.06.26, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第4行-第3頁左上欄第19行, 第3頁左下欄第2行-右下欄第13行, 実施例 (ファミリーなし)	1-38
Y	JP 54-43595 A (昭和電線電纜株式会社) 1979.04.06, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第13行-左下欄第5行 (ファミリーなし)	1-38

☒ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.02.2018

国際調査報告の発送日

27.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	OKAMURA Hirokazu, SUDO Atushi, ENDO Takeshi, Generation of Radical Species on Polypropylene by Alkylborane-Oxygen System and Its Application to Graft Polymerization, Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry, 2009, Vol.47, No.22, p.6163-6167	1-38
Y A	JP 2010-241885 A (三井化学株式会社) 2010.10.28, 特許請求の範囲, [0040], [0043], [0112]-[0113], 実施例 29-30 (ファミリーなし)	1-29 30-38
Y A	JP 11-223821 A (積水フラインケミカル株式会社) 1999.08.17, 特許請求の範囲, [0022]-[0023], [0027], [0045], [0048]-[0050], 実施例 1 (ファミリーなし)	1-3, 5-11 4, 12-38
A	JP 2014-196444 A (積水化成品工業株式会社) 2014.10.16 (ファミリーなし)	1-38
A	JP 2011-26508 A (積水化成品工業株式会社) 2011.02.10 (ファミリーなし)	1-38
A	JP 2013-203863 A (積水化成品工業株式会社) 2013.10.07 (ファミリーなし)	1-38
A	JP 7-149843 A (鐘淵化学工業株式会社) 1995.06.13 & US 2002/0198326 A1 & WO 1995/013320 A1 & EP 679684 A1 & CN 1116429 A	1-38
A	JP 54-1358 B1 (古河電気工業株式会社) 1979.01.23 & GB 1293418 A & DE 2053191 A1	1-38