

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96111006

※ 申請日期：96/03/29

※IPC 分類：C08L 23/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

53/00 (2006.01)

含烯烴系嵌段聚合物之樹脂組成物及其用途

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井化學股份有限公司 / MITSUI CHEMICALS, INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

藤吉建二 / Kenji FUJIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1057117 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 小野木隆行 / Takayuki ONOGI (小野木隆行)

(2) 金子英之 / Hideyuki KANEKO

(3) 松木智昭 / Tomoaki MATSUGI

(4) 鈴木孝太郎 / Koutarou SUZUKI

(5) 川原信夫 / Nobuo KAWAHARA

(6) 太田誠治 / Seiji OTA

(7) 安井繁行 / Shigeyuki YASUI

國 籍：(中文/英文)

(1)~(7) 日本 / Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/03/29；2006-092164
2. 日本；2006/05/26；2006-146751
3. 日本；2006/05/31；2006-151400
4. 日本；2006/05/31；2006-151401
5. 日本；2006/07/19；2006-197479

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含有聚烯烴及極性樹脂之樹脂組成物，更詳細而言，係關於一種耐衝擊性、抗拉強度等機械特性及耐溶劑性優異之樹脂組成物。

又，本發明係關於一種含有該樹脂組成物之接著劑、薄膜或薄片、建材·土木用材料、汽車內外裝材料或燃油箱、電氣·電子零件、水性乳化液、溶劑分散體、醫療·衛生用材料、日常雜貨類、以及包含至少 1 層含該樹脂組成物之層的積層構造體。

【先前技術】

聚烯烴因加工性、耐藥品性、電氣性質、機械性質等優異，故加工成擠出成形品、射出成形品、吹塑成形品、薄膜、薄片等，用於各種用途。

然而，聚烯烴係分子中不具有極性基之所謂無極性樹脂，因此缺乏與以金屬為代表之各種極性物質的親和性，難以與極性物質接著或者與極性樹脂摻合。

作為改良聚烯烴之物性的方法，有調整單體種類、及莫耳比等之方法，改變無規、嵌段等之單體排列的方法，使極性單體接枝共聚合於聚烯烴之方法等，先前嘗試有各種方法。

於使極性單體接枝共聚合於聚烯烴之情況，一般進行於自由基引發劑之存在下使聚烯烴與自由基聚合性單體反應之方法，但於由該方法獲得之接枝共聚物中，常有含有

自由基聚合性單體之均聚物或未反應之聚烯烴的情況，且係接枝結構不均勻者。進而，因與接枝聚合之同時，伴隨有聚合物鏈之交聯反應或分解反應，故常有聚烯烴物性變化較大之情況。

關於在不伴隨如上述之交聯·分解反應之狀態下合成聚烯烴與極性聚合物之嵌段聚合物的方法，於國際公開W098/02472 號公報中，揭示有以下方法：藉由使硼化合物與末端具有不飽和鍵之聚烯烴加成後，以氧加以氧化，而形成自由基聚合活性種，繼而進行自由基聚合。

本發明者等基於上述習知技術進行研究，結果發現，含有聚烯烴鏈段及極性樹脂鏈段之特定嵌段聚合物可解決上述問題。

又，聚烯烴有時與其他樹脂積層後使用。聚酯膜之機械特性、耐化學性等優異，故有效利用該等特性，以與聚乙炔、聚丙炔、其他烯烴系樹脂膜之積層體的形態用於各種用途中。聚碳酸酯膜之透明性、耐衝擊性等優異，聚甲基丙烯酸甲酯膜之透明性、耐候性、可印性等優異，故嘗試有效利用該等活性，將該等與各種塑膠膜積層。乙炔·乙酸乙炔酯共聚物皂化物膜、聚偏二氯乙炔膜、聚醯胺膜之阻氣性優異，故有效利用其高阻氣性，與如聚乙炔、聚丙炔等之熱封性或其他性質優異之塑膠膜等積層，廣泛用於包裝材料等或其他領域中。又，聚氯化乙炔膜因其透明性、耐化學性、可印性、機械特性等優異，故藉由與通用塑膠膜積層而提供在多種於產業界有用之膜。

習知，作為烯烴系樹脂等基材與聚碳酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂等含極性基之樹脂或者鋁等金屬之接著劑，已知有使順丁烯二酸酐接枝聚合於苯乙烯·共軛二烯·苯乙烯系嵌段聚合物之氫化物而成的改質嵌段聚合物、或者含有該聚合物及溶劑之接著劑(專利文獻 2、3)。又，亦揭示有將熱可塑性聚胺酯與芳香族乙烯化合物·共軛二烯系聚合物嵌段氫化物之混合物用作接著劑之方法(專利文獻 4)。但，該等接著劑之接著力不充分，故謀求可使含極性基之樹脂基材與烯烴系樹脂等基材進一步強力接著之接著劑。

一般而言，如上述之積層膜的製造，大致分為兩種：使用溶劑型接著劑進行各塑膠膜間之接著·積層的方法、及使用熱熔接著劑進行積層之方法。習知，於將聚酯膜、聚碳酸酯膜、丙烯酸系聚合物膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物膜、聚偏二氯乙烯膜、聚氯化乙烯膜等與其他聚合物膜積層之情況，可通用溶劑型接著劑，但存在由有機溶劑之使用而造成自然環境污染、操作環境惡化及安全性問題，故謀求不使用溶劑型接著劑之積層技術。又，含極性基之樹脂基材中，聚碳酸酯膜及丙烯酸系聚合物膜等耐溶劑性欠佳，故可選擇之溶劑亦有限定。鑒於以上習知技術，本發明者等積極研究開發一種積層構造體，其至少一部分具有以下積層構造：含有烯烴系聚合物作為主要構成成分之層、及含有自極性乙烯系塑膠、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及

金屬中選擇之至少 1 種的層，經由含有特定嵌段聚合物之熱熔型接著劑層而強力接著，從而達成本發明。

專利文獻 1：國際公開 W098/02472 號公報

專利文獻 2：日本專利特公平 4-45532 號公報

專利文獻 3：日本專利特公昭 63-65116 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 10-202799 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明之課題在於提供一種耐衝擊性、抗拉強度等機械特性及耐溶劑性優異之樹脂組成物。

又，本發明之其他課題在於提供一種積層構造體，其至少一部分具有以下積層構造：含有烯烴系聚合物作為主要構成成分之層，及含有自極性乙烯系塑膠、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層，經由含有特定烯烴系嵌段聚合物之熱熔型接著劑層而強力接著。

(解決問題之手段)

本發明之樹脂組成物(C)係含有

聚烯烴(A1)、及烴系嵌段聚合物(A2)而成之樹脂組成物，

其特徵在於：上述烯烴系嵌段聚合物(A2)係以聚烯烴成分嵌段(a)、及溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物殘基嵌段(b)為構成單位，上述嵌段(a)與嵌段(b)相互以共價鍵鍵結。

本發明之樹脂組成物(C)較佳為含有

1~98.9 重量%之聚烯烴(A1)、

0.1~50 重量%之烯烴系嵌段聚合物(A2)、

1~98.9 重量%之自聚碳酸酯樹脂(b1)、丙烯酸系樹脂(b2)、乙烯系聚合物(b3)、及聚苯醚(b4)中選擇之1種以上樹脂(B)(其中，(A1)、(A2)及(B)之合計量為100重量%)。

於本發明中，較佳為構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)在該(A2)中之含量為0.1~70重量%。

又，於本發明中，較佳為構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)含有1種以上由自(甲基)丙烯酸及其衍生物、(甲基)丙烯腈、苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯醯胺及其衍生物、順丁烯二酸及其衍生物、順丁烯二醯亞胺及其衍生物、以及乙烯酯類中選擇的乙烯型單體衍生的構成單位之鏈，

較佳為構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)係將自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯以及甲基丙烯酸甲酯中選擇之1種以上的乙烯型單體自由基(共)聚合而獲得之聚合物的殘基。

進而，於本發明中，較佳為構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)的數量平均分子量在2,000~200,000之範圍內。

又，於本發明中，較佳為構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)係具有70°C以上之熔點的結晶性聚烯烴殘基，

較佳為樹脂組成物中室溫不溶於氯仿之成分中之來自嵌段(b)的成分之含量為 0.1~70 重量%，

較佳為上述烯烴系嵌段聚合物(A2)中，嵌段(b)於嵌段(a)一分子鏈上鍵結 0.5~5 個。

本發明之積層構造體的特徵在於其至少一部分具有以下結構：

含有烯烴系聚合物為主要構成成分之層(L1)、

含有上述樹脂組成物(C)之層(L2)、

含有自極性乙烯系塑膠、芳香族乙烯系聚合物、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層(L3)，以層(L1)/層(L2)/層(L3)之順序積層。

於本發明中，較佳為上述樹脂組成物(C)由聚烯烴(A1)、及烯烴系嵌段聚合物(A2)構成。

又，於本發明中，較佳為構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)以示差掃描熱析儀(DSC)測定之玻璃轉移溫度(Tg)為 25°C 以下，該烯烴系嵌段聚合物(A2)構成上述樹脂組成物(C)；

較佳為構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)係以 DSC 測定之熔點(Tm)所引起的吸熱波峰為 50°C 以上的結晶性聚烯烴殘基，該烯烴系嵌段聚合物(A2)構成上述樹脂組成物(C)。

(發明效果)

本發明之樹脂組成物的耐衝擊性、抗拉強度、抗彎強度

等機械特性及耐溶劑性優異。

本發明之積層構造體中，含有烯烴系聚合物為主要構成分之層，與含有自極性乙烯系塑膠、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層之層間接著力優異。

【實施方式】

以下，就本發明之含烯烴系嵌段聚合物之樹脂組成物及積層構造體加以具體說明。

首先，就本發明之含烯烴系嵌段聚合物之樹脂組成物加以說明。

本發明之樹脂組成物(C)係含有

聚烯烴(A1)、

及烯烴系嵌段聚合物(A2)而成之樹脂組成物，

上述烯烴系嵌段聚合物(A2)係以聚烯烴成分嵌段(a)、及溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物殘基嵌段(b)為構成單位，上述嵌段(a)與嵌段(b)相互以共價鍵鍵結。

本發明之樹脂組成物(C)較佳為含有

聚烯烴(A1)，

烯烴系嵌段聚合物(A2)，

自聚碳酸酯樹脂(b1)、丙烯酸系樹脂(b2)、乙烯系聚合物(b3)及聚苯醚(b4)中選擇之 1 種以上的樹脂(B)。

以下，依序說明該等成分。

[聚烯烴(A1)]

本發明中使用之聚烯烴(A1)係自碳原子數為 2~20 之 α -烯烴中選擇之至少 1 種烯烴的(共)聚合物。

作為碳原子數為 2~20 之 α -烯烴，例如可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等直鏈狀或分枝狀 α -烯烴，環戊烯、環庚烯、降萜烯、5-甲基-2-降萜烯、四環十二烯、2-甲基-1,4,5,8-二甲橋-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘等環狀烯烴。

又，聚烯烴(A1)可少量共聚合以下極性單體，例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸酐、亞甲基丁二酸、亞甲基丁二酸酐、雙環(2,2,1)-5-庚烯-2,3-二甲酸酐等 α, β -不飽和羧酸，以及該等之鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽、鋅鹽、鎂鹽、鈣鹽等 α, β -不飽和羧酸金屬鹽；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯等 α, β -不飽和羧酸酯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、十八酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯等乙烯酯類；丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、亞甲基丁二酸單環氧丙酯等不飽和環氧丙酯等。

又，聚烯烴(A1)亦可少量共聚合乙烯基環己烷、二烯或多烯等。作為二烯或多烯，使用碳原子數為4~30、較佳為4~20且具有2個以上雙鍵之環狀或鏈狀化合物。具體而言，可列舉：丁二烯、異戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亞乙基降萜烯、乙烯基降萜烯、二環戊二烯，7-甲基-1,6-辛二烯、4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯；進而芳香族乙烯化合物，例如苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰,對二甲基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯、間乙基苯乙烯、對乙基苯乙烯等單或多烷基苯乙烯；甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙烯基苄基乙酸酯、羥基苯乙烯、鄰氯苯乙烯、對氯苯乙烯、二乙烯基苯等含官能基之苯乙烯衍生物；3-苯基丙烯、4-苯基丙烯、 α -甲基苯乙烯等。

聚烯烴(A1)之熔融流動速率(MFR: ASTM D1238: 230°C、荷重 2.16 kg)通常為 0.01~200 g/10 min，較佳為 0.1~100 g/10 min。

如此之聚烯烴(A1)可利用先前公知之方法製造。

於本發明中，於聚烯烴(A1)具有立體規則性之情況，可為間規聚烯烴、整規聚烯烴中任一種。

於本發明中，較佳為使用聚乙烯、聚丙烯作為聚烯烴(A1)。

作為較佳之聚乙烯，可列舉乙烯均聚物、乙烯· α -烯烴共聚物等。乙烯· α -烯烴共聚物例如為乙烯與碳原子數為4~12之 α -烯烴的無規共聚物。

此處，作為碳原子數為4~12之 α -烯烴，例如可列舉：1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯等。

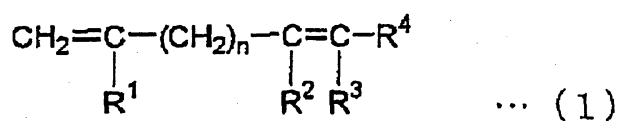
於如此之乙烯· α -烯烴共聚物中，自乙烯衍生之構成單位以65~99重量%、較佳為75~96重量%之比例存在，自碳原子數為4~12之 α -烯烴衍生之構成單位，較理想為以1~35重量%、較佳為4~25重量%之比例存在。

於該乙烯· α -烯烴共聚物中，密度為0.880~0.970 g/cm³、較佳為0.890~0.955 g/cm³之範圍。

又，乙烯· α -烯烴共聚物之熔融流動速率(MFR：ASTM D1238：190°C、荷重2.16 kg)在0.01~200 g/10 min、較佳為0.05~50 g/10 min之範圍內。

作為較佳之聚丙烯，例如可列舉：丙烯均聚物、丙烯· α -烯烴共聚物、丙烯與 α -烯烴與以下式(1)所表示之非共軛二烯之共聚物、進而該共聚物之氫化物等。

[化 1]



[式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分別獨立為氫原子或碳原子

數為 1~6 之烷基， n 為 1~20 之整數。]

作為 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之碳原子數為 1~6 之烷基，可為直鏈狀及分枝狀中任一種。具體可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、新戊基、正己基、異己基等。

於聚丙烯為共聚物之情況，可為無規共聚物及嵌段聚合物中任一種。作為與丙烯共聚合之 α -烯烴，可列舉乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等，該等 α -烯烴可單獨使用 1 種，亦可使用 2 種以上。

又，於本發明中，作為聚丙烯，不僅有單獨使用 1 種聚合物之情況，亦可並用 2 種以上之聚合物。

作為聚丙烯之製造方法，並無特別限定，可以使用戚格勒-納他觸媒、二茂金屬系觸媒等周知觸媒之周知方法製造。又，較佳為可使用結晶性聚合物，於共聚物之情況，可為無規共聚物，亦可為嵌段聚合物。進而，若為滿足成形性，製成成形體時具有可耐受使用之強度者，則對立體規則性、分子量並無特別限定。亦可直接使用市售之樹脂。

又，聚丙烯之熔點 (T_m) 通常為 150~170°C，較佳為 155~167°C。聚丙烯之熔融流動速率 (MFR: ASTM D1238: 230°C、荷重 2.16 kg) 通常為 0.3~200 g/10 min，較佳為 0.4~100 g/10 min，更佳為 0.5~70 g/10 min。

作為聚丙烯，自樹脂之射出成形性、耐熱剛性之觀點考慮，於如此聚丙烯樹脂中，較佳為可使用丙烯均聚物、丙烯·乙烯嵌段聚合物。作為聚丙烯，較佳為使用來自丙烯

之構成單位為 50 莫耳%以上、較佳為 80 莫耳%以上之丙烯系聚合物(A1)。

又，較理想為聚丙烯以 ^{13}C -NMR 測定之丙烯均聚部的整規五元組分率(mmmm 分率)較佳為 96.0%以上，更佳為 96.5%以上，最佳為 97.0%以上。若聚丙烯中之丙烯均聚部之整規五元組分率(mmmm 分率)低於 96.0%，則存在撓曲彈性率及/或耐熱性降低之情況。

此處，所謂整規五元組分率(mmmm 分率)，係指利用由 A. Zambelli 等人記載於 *Macromolecules*, Vol. 6, 925 (1973)之方法即 ^{13}C -NMR 法(核磁共振法)測定的聚丙烯分子鏈中之五元組單位之整規分率，係 5 個丙烯單位連接而整規鍵結之丙烯單體單位的分率。

^{13}C -NMR 光譜中之波峰歸屬，基於 *Macromolecules*, Vol. 8, 687 (1975)之記載進行， ^{13}C -NMR 可藉由使用傅立葉轉換 NMR[500 MHz(氫核測定時)]裝置，以頻率 125 MHz，累計測定 20,000 次，使信號檢測極限提高至 0.001 而測定。

於本發明中，聚烯烴(A1)可組合使用 2 種以上，作為此時之組合，例如可列舉結晶性聚烯烴、與非晶性或低結晶性聚烯烴之組合。

[烯烴系嵌段聚合物(A2)]

本發明中使用之烯烴系嵌段聚合物(A2)具有聚烯烴成分嵌段(a)、及溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物殘基嵌段(b)，具有上述嵌段(a)與嵌段(b)以共價鍵鍵結之結構。烯烴系嵌段聚合物(A2)較佳為，每

一分子鏈中 0.5~5 個嵌段(b)鍵結於嵌段(a)上。又，烯烴系嵌段聚合物(A2)亦可具有組成或分子量不同之複數個嵌段(a)及嵌段(b)。

烯烴系嵌段聚合物(A2)以 20~99.9 重量份、較佳為 30~90 重量份之量含有嵌段(a)，以 0.1~70 重量份、較佳為 10~70 重量份之量含有嵌段(b)。若嵌段(a)、(b)之含量在上述範圍內，則烯烴系嵌段聚合物(A2)作為相容劑之性能提高，島相之分散粒徑微細化，機械強度提高。

烯烴系嵌段聚合物(A2)較佳為 MFR(230°C、2.16 kg 荷重)在 0.01~50 g/10 min 之範圍內。

此處，嵌段(a)例如可設為來自將自下述(a1)~(a5)所組成之族群中選擇之聚烯烴鹵化而獲得之鹵素改質聚烯烴(a')的鏈段，嵌段(b)係由自由基聚合性單體中選擇之 1 種以上單體的均聚物或共聚物。

< 嵌段(a) >

作為構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)，可使用具有與聚烯烴(A1)相同之結構者。以熔點較佳為 70°C 以上、尤佳為 80~180°C 之結晶性聚烯烴殘基為佳。若熔點在上述範圍內，則可獲得耐熱性高之樹脂組成物。

熔點(T_m)例如以如下方式測定。將 5 mg 左右之試料填充於專用鋁鍋中，使用珀金埃爾默公司製造之 DSCPyris1 或者 DSC7，以 320°C/min 自 30°C 升溫至 200°C，於 200°C 下保持 5 分鐘後，以 10°C/min 自 200°C 降溫至 30°C，於 30°C 下進一步保持 5 分鐘後，繼而根據以 10°C/min 升溫

時之吸熱曲線求出。

烯烴系嵌段聚合物(A2)較佳為嵌段(a)之數量平均分子量為 5,000~1,000,000、較佳為 10,000~500,000 之範圍，且嵌段(b)之數量平均分子量為 2,000~200,000、較佳為 5,000~150,000 之範圍的聚合物。若嵌段(a)之分子量高於 1,000,000，則烯烴系嵌段聚合物(A2)難以分佈於聚烯烴(A1)與樹脂(B)之界面，因此，界面易於剝離且機械強度降低。若分子量低於 5,000，則聚烯烴(A1)或樹脂(B)、與烯烴系嵌段聚合物(A2)之間之分子鏈相互之間的纏繞變少，機械強度降低。

構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)可為來自將聚烯烴鹵化而獲得之鹵素改質聚烯烴的鏈段，亦可為來自具有自由基聚合引發基之含極性基之烯烴共聚物的鏈段，又，亦可為來自末端鍵結有週期表第 13 族元素之聚烯烴的鏈段。以下，就構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)為來自鹵素改質聚烯烴之鏈段的情況加以詳細說明。

再者，於構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)為來自具有自由基聚合引發基之含極性基之烯烴共聚物的鏈段之情況，於由本申請人申請之日本專利特開 2002-131620 號公報中揭示有其詳細情況，又，於本申請案說明書之後半部分中所說明之「積層體」項中，介紹其技術內容。又，來自於末端鍵結有週期表第 13 族元素之聚烯烴的鏈段揭示於由本申請人申請之 W001/053369 號公報中。

構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)可設為來自將自

以下(a1)~(a5)所組成之族群中選擇之聚烯烴(a'')鹵化而獲得之鹵素改質聚烯烴(a')的鏈段。

此處，聚烯烴(a'')較佳為數量平均分子量為 5,000~1,000,000 之範圍，更佳為 10,000~500,000。

又，聚烯烴(a'')之分子量分佈(Mw/Mn)為 1.5 以上。

此處就將聚烯烴(a'')鹵化而獲得之鹵素改質聚烯烴(a')加以說明。

(a1)係以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為 0 或正整數)所表示之 α -烯烴均聚物或共聚物(以下亦稱為「(共)聚合物(a1)」)，

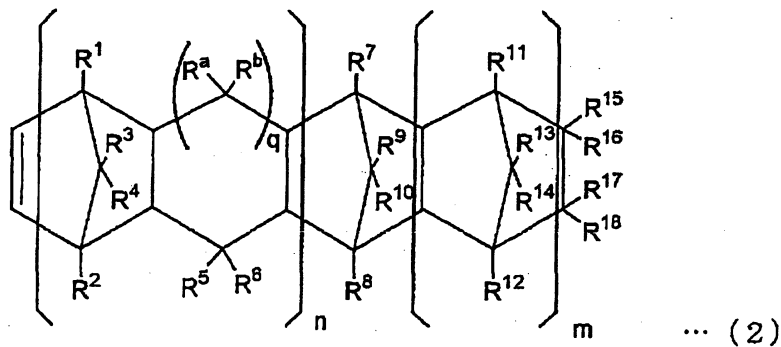
(a2)係以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為 0 或正整數)所表示之 α -烯烴、與具有芳香環之單烯烴化合物的共聚物(以下亦稱為「聚合物(a2)」)，

(a3)係以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為 0 或正整數)所表示之 α -烯烴、與以下述通式(2)所表示之環狀單烯烴化合物的共聚物(以下亦稱為「共聚物(a3)」)，

(a4)係以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為 0 或正整數)所表示之 α -烯烴、與不飽和羧酸或其衍生物之無規共聚物(以下亦稱為「共聚物(a4)」)，

(a5)係利用不飽和羧酸或其衍生物，將以上述(a1)~(a4)所表示之聚合物改質而得之聚烯烴(以下亦稱為「改質聚烯烴(a5)」)。

[化 2]



於上述通式(2)中， n 為 0 或 1， m 為 0 或正整數， q 為 0 或 1。再者於 q 為 1 之情況， R^a 及 R^b 分別獨立表示下述原子或烴基，於 q 為 0 之情況，各個鍵進行鍵結而形成 5 員環。

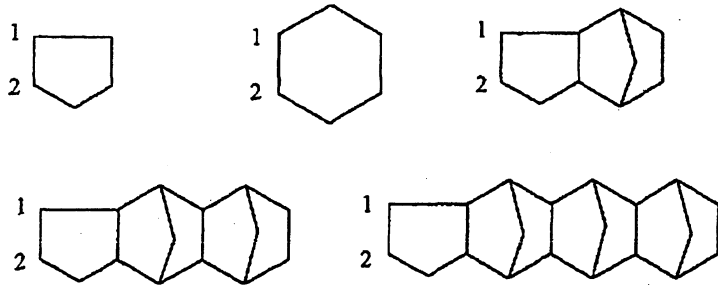
於上述通式(2)中， $R^1 \sim R^{18}$ 以及 R^a 及 R^b 分別獨立表示自氫原子、鹵原子及烴基所組成之族群中選擇之原子或基團。

此處，鹵原子為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。又，作為烴基，通常可分別獨立列舉：碳原子數為 1~20 之烷基、碳原子數為 1~20 之鹵化烷基、或者碳原子數為 3~15 之環烷基。更具體而言，作為烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基、十八基等；作為鹵化烷基，可列舉形成上述烷基之氫原子中至少一部分經氟原子、氯原子、溴原子或碘原子取代之基團；作為環烷基，可列舉環己基等。

該等基團亦可含有低級烷基。進而於上述通式(2)中，

R^{15} 與 R^{16} 、 R^{17} 與 R^{18} 、 R^{15} 與 R^{17} 、 R^{16} 與 R^{18} 、 R^{15} 與 R^{18} 、或者 R^{16} 與 R^{17} 可分別鍵結(相互共同)形成單環或多環。作為此處所形成之單環或多環，具體可列舉如下者。

[化 3]



再者於上述例示中，賦予 1 及 2 之編號的碳原子，於上述通式(2)中，分別表示 R^{15} (R^{16})或 R^{17} (R^{18})所鍵結之碳原子。

作為以上述通式(2)所表示之環狀烯烴，具體可列舉：
 雙環[2.2.1]-2-庚烯衍生物、三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯衍生物、三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-十一烯衍生物、四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯衍生物、五環[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-十五烯衍生物、五環[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-十五烯衍生物、五環[8.4.0.1^{2,3}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-十六烯衍生物、五環[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十六烯衍生物、五環十五二烯衍生物、六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七烯衍生物、七環[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-二十烯衍生物、七環-5-二十烯衍生物、七環

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-二十一烯衍生物、八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-二十二烯衍生物、九環[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-二十五烯衍生物、九環[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-十六烯衍生物等。

以上述通式(2)所表示之環狀單烯烴化合物，可藉由使具有與環戊二烯對應之結構的烯烴類進行狄耳士-阿德爾反應而製造。該等環狀烯烴可單獨或組合2種以上使用。

《(共)聚合物(a1)》

於(共)聚合物(a1)中，作為以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為0或正整數)所表示之 α -烯烴，具體可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等碳原子數為2~20之直鏈狀或分枝狀 α -烯烴。於該等例示烯烴類中，較佳為使用自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯中選擇之至少1種以上之烯烴。

作為(共)聚合物(a1)，若為將上述 α -烯烴單聚合或共聚合而得者，則並無特別限定，較佳可列舉：低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等乙烯系聚合物，丙烯均聚物、丙烯無規共聚物、丙烯嵌段共聚物等丙烯系聚合物，聚丁烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(1-己烯)、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙

烯-(4-甲基-1-戊烯)共聚物、丙烯-丁烯共聚物、丙烯-(4-甲基-1-戊烯)共聚物、丙烯-己烯共聚物、丙烯-辛烯共聚物等。尤佳為來自丙烯之構成單位為50莫耳%以上、較佳為80莫耳%以上之丙烯系聚合物。

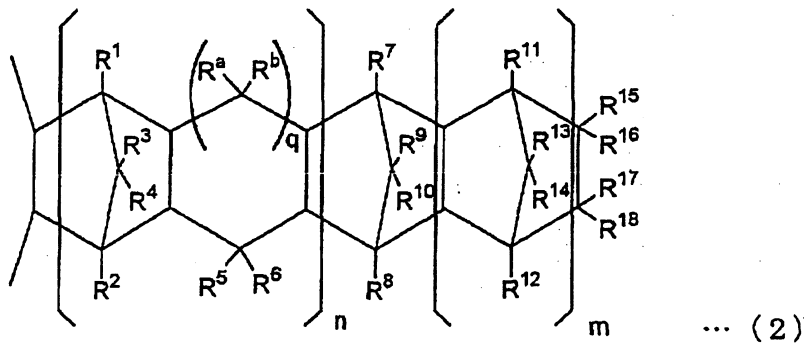
《聚合物(A2)》

於聚合物(A2)中，作為以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為0或正整數)所表示之 α -烯烴，可列舉與上述(共)聚合物(a1)項中所記載者相同之 α -烯烴，作為具有芳香環之單烯烴化合物，具體可列舉：苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其鹽等苯乙烯系化合物或乙烯基吡啶等。作為聚合物(a2)，若為將上述 α -烯烴與具有芳香環之單烯烴化合物共聚而獲得者，則並無特別限定。

《共聚物(a3)》

於共聚物(a3)中，作為以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為0或正整數)所表示之 α -烯烴，可列舉與上述(共)聚合物(a1)項中所記載者相同之 α -烯烴，自以上述通式(2)所表示之環狀單烯烴化合物衍生之構成單位以下述通式(3)表示。

[化 4]



於式(3)中， n 、 m 、 q 、 $R^1 \sim R^{18}$ 及 R^a 、 R^b 係與式(2)相同之含義。

《共聚物(a4)》

於共聚物(a4)中，作為以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x 為 0 或正整數)所表示之 α -烯烴，可列舉與上述(共)聚合物(a1)項中所記載者相同之 α -烯烴，作為不飽和羧酸或其衍生物，例如可列舉不飽和單羧酸及其衍生物或不飽和二羧酸及其衍生物、乙烯酯類，具體可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯鹵、(甲基)丙烯醯胺、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸酯、順丁烯二醯鹵、順丁烯二醯胺、順丁烯二醯亞胺、乙酸乙烯酯或丁酸乙烯酯等脂肪族乙烯酯類等。作為共聚物(a4)，若為上述 α -烯烴與不飽和羧酸或其衍生物之無規共聚物，則並無特別限定，較佳為含有 50 莫耳%以上自上述 α -烯烴衍生之構成單位者。

《改質聚烯烴(a5)》

於改質聚烯烴(a5)中，作為不飽和羧酸或其衍生物，具體可列舉：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸酯、順丁烯二醯鹵、順丁烯二醯胺、順丁烯二醯亞胺等。作為以不飽和羧酸或其衍生物來改質以上述(a1)~(a4)所表示之聚合物的方法，例如可列舉以下方法等：於有機過氧化物等自由基產生劑之存在下，或者於紫外線或放射線之存在下，使不飽和羧酸或其衍生物與以上述(a1)~(a4)所表示之(共)聚合物反應。

對製造自由(a1)~(a5)所組成之族群中選擇之聚烯烴(a")的條件及方法並無特別限定，例如可使用利用威格勒·納他觸媒或二茂金屬觸媒、後茂金屬觸媒等公知之過渡金屬觸媒的配位陰離子聚合、或者於高壓下或放射線照射下之自由基聚合等方法。又，亦可使用將以上述方法製造之聚烯烴以熱或自由基加以分解者。

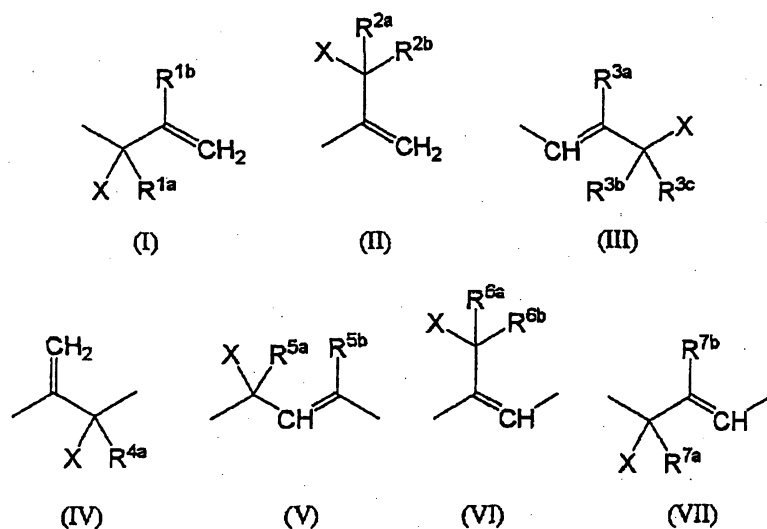
再者，嵌段(a)係如上所述必須含有僅具有一個碳-碳雙鍵之單烯烴化合物、或者具有芳香環之單烯烴化合物，且使用將具有複數個碳-碳雙鍵之化合物例如己二烯或辛二烯等直鏈狀二烯化合物、二乙烯基苯等苯乙烯系二烯化合物、乙烯基降萘烯或亞乙基降萘烯等環狀二烯烴化合物等，與上述 α -烯烴共聚合而獲得之聚合物的情況，於後述之鹵化階段中，來自二烯化合物之不飽和鍵彼此交聯而凝膠化，故欠佳。因此使用上述自由(a1)~(a5)所組成之族群中選擇之聚烯烴，作為鹵化之聚烯烴(a")，該等亦可組合2種以上使用。

《鹵素改質聚烯烴(a')》

鹵素改質聚烯烴(a')可藉由使上述聚烯烴(a'')鹵化而製造。以如此方式獲得之鹵素改質聚烯烴(a')中的鹵素含有率為0.01~70重量%，較佳為0.02~50重量%，更佳為0.05~30重量%。如此之鹵素選自氟、氯、溴或碘，亦可為該等之組合。

又，鹵素改質聚烯烴(a')具有自以下述通式(I)~(III)所表示之構成單位中選擇之至少一個構成單位連接於聚合物主鏈之末端的結構、及/或自以下述通式(IV)~(VII)所表示之構成單位中選擇之至少一個構成單位插入至聚合物主鏈中之結構。

[化5]



於上述通式(I)~(VII)中，X表示鹵原子， R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{3c} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 表示氫原子、鹵原子、可經一個以上鹵原子取代之烴基、含氧基

或含氮基，可相互相同亦可不同。

作為鹵原子，可列舉氟、氯、溴、碘，較佳為氯或溴。

作為烴基，具體可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基，第二丁基、第三丁基、新戊基、正己基等碳原子數為1~30、較佳為1~20之直鏈狀或分枝狀烷基，乙烯基、烯丙基、異丙烯基等碳原子數為2~30、較佳為2~20之直鏈狀或分枝狀烯基，乙炔基、炔丙基等碳原子數為2~30、較佳為2~20之直鏈狀或分枝狀炔基，苯基、苄基、萘基、聯苯基、聯三苯基、菲基、蔥基等碳原子數為6~30、較佳為6~20之芳基，甲苯基、異丙基苯基、第三丁基苯基、二甲基苯基、二第三丁基苯基等經烷基取代之芳基等。上述烴基中氫原子可經鹵素取代，例如可列舉三氟甲基、五氟苯基、氯苯基等碳原子數為1~30、較佳為1~20之鹵化烴基。又，上述烴基可經其他烴基取代，例如可列舉苄基、異丙苯基等經芳基取代之烷基等。

進而，上述烴基亦可經以下基團取代：雜環式化合物殘基、烷氧基、芳氧基、酯基、醚基、鹽基、羧基、碳酸酯基、羥基、過氧基、羧酸酐基等含氧基，胺基、亞胺基、鹽胺基、鹽亞胺基、胍基、亞胍基、硝基、亞硝基、氰基、異氰基、氰酸酯基、甲脒基、重氮基、胺基成為銨鹽者等含氮基等。

該等中，尤佳為：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、新戊基、正己基等碳

原子數為 1~30、較佳為 1~20 之直鏈狀或分枝狀烷基；苯基、萘基、聯苯基、聯三苯基、菲基、蒽基等碳原子數為 6~30、較佳為 6~20 之芳基；該等芳基經以下 1~5 個取代基取代的經取代之芳基：鹵原子，碳原子數為 1~30、較佳為 1~20 之烷基或烷氧基，碳原子數為 6~30、較佳為 6~20 之芳基或芳氧基等。

含氧基係基團中含有 1~5 個氧原子之基團，具體而言，例如可列舉：烷氧基、芳氧基、酯基、醚基、醯基、羧基、碳酸酯基、羥基、過氧基、羧酸酐基等，較佳為烷氧基、芳氧基、乙醯氧基、羧基、羥基等。再者，於含氧基含有碳原子之情況，較理想為碳原子數在 1~30、較佳為 1~20 之範圍內。該等含氧基中，作為烷氧基，較佳例示甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等；作為芳氧基，較佳例示苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基等；作為醯基，較佳例示甲醯基、乙醯基、苯甲醯基、對氯苯甲醯基、對甲氧基苯甲醯基等；作為酯基，較佳例示乙醯氧基、苯甲醯氧基、甲氧基羧基、苯氧基羧基、對氯苯氧基羧基等。

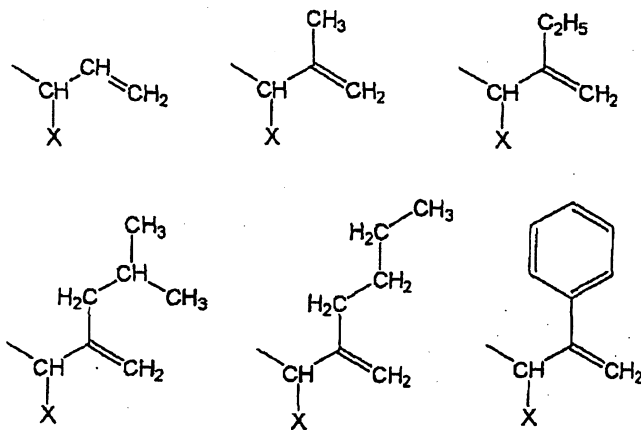
含氮基係基團中含有 1~5 個氮原子之基團，具體而言，例如可列舉：胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、胍基、亞胍基、硝基、亞硝基、氰基、異氰基、氰酸酯基、甲脒基、重氮基、胺基成為銨鹽者等，較佳為胺基、亞胺基、醯胺基、醯亞胺基、硝基、氰基。再者，於含氮基含有碳原子之情況，較理想為碳原子數在 1~30、較佳為 1

~20 之範圍內。該等含氮基中，作為醯胺基，較佳例示乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N-甲基苯并醯胺等；作為胺基，較佳例示甲胺基、二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、二環己胺基等烷基胺基，以及苯基胺基、二苯基胺基、二甲苯基胺基、二萘基胺基、甲基苯基胺基等芳基胺基或者烷基芳基胺基等；作為醯亞胺基，較佳例示乙醯亞胺、苯并醯亞胺等；作為亞胺基，較佳例示甲基亞胺基、乙基亞胺基、丙基亞胺基、丁基亞胺基、苯基亞胺基等。

以下，以結構式例示以上述通式(I)~(VII)所表示之構成單位的較佳形態。

[化 6]

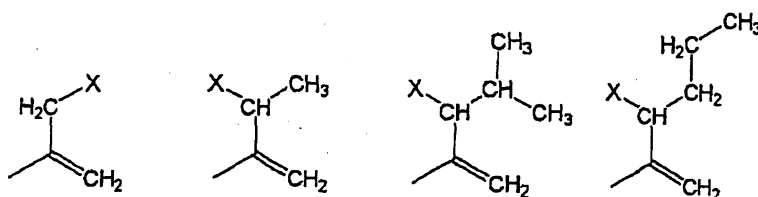
[以上述通式(I)所表示之構成單位的較佳形態之例示]



上式中 X 表示鹵原子。

[化 7]

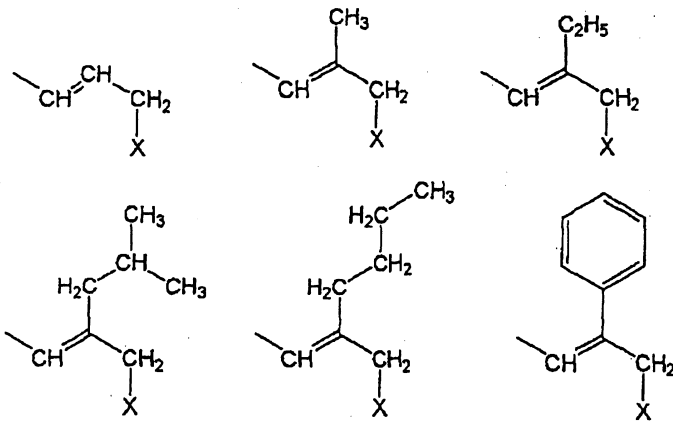
[以上述通式(II)所表示之構成單位的較佳形態之例示]



上式中，X 表示鹵原子。

[化 8]

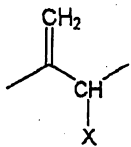
[以上述通式(III)所表示之構成單位的較佳形態之例示]



上式中，X 表示鹵原子。

[化 9]

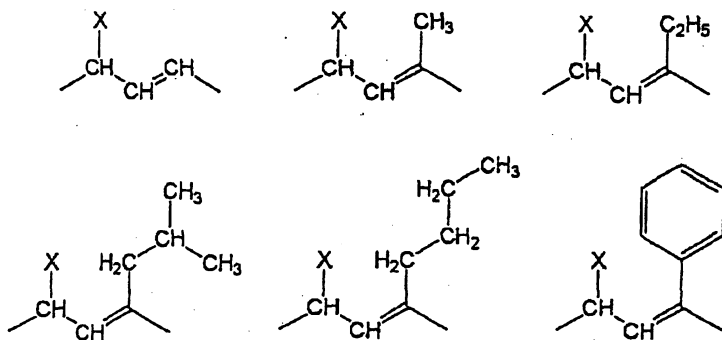
[以上述通式(IV)所表示之構成單位的較佳形態之例示]



上式中，X 表示鹵原子。

[化 10]

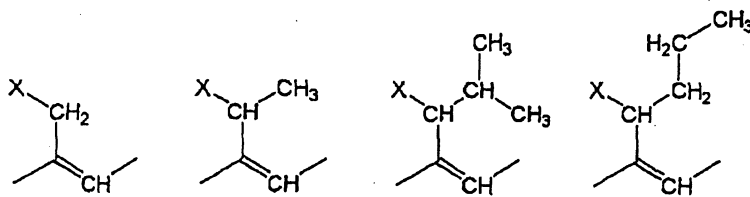
[以上述通式(V)所表示之構成單位的較佳形態之例示]



上式中，X 表示鹵原子。

[化 11]

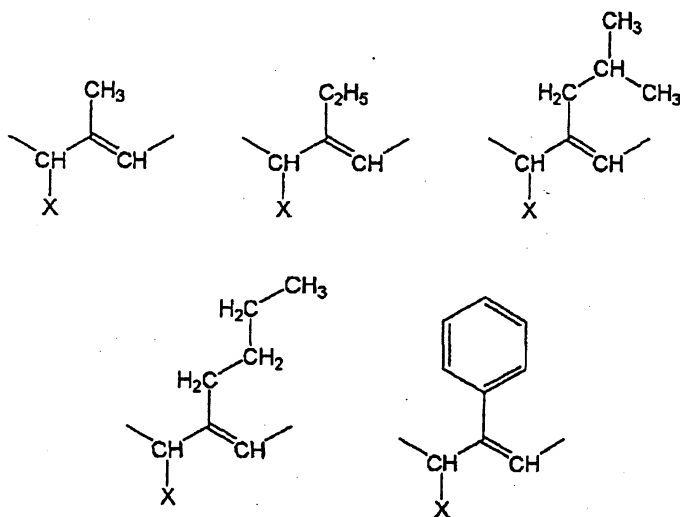
[以上述通式(VI)所表示之構成單位的較佳形態之例示]



上式中，X 表示鹵原子。

[化 12]

[以上述通式(VII)所表示之構成單位的較佳形態之例示]

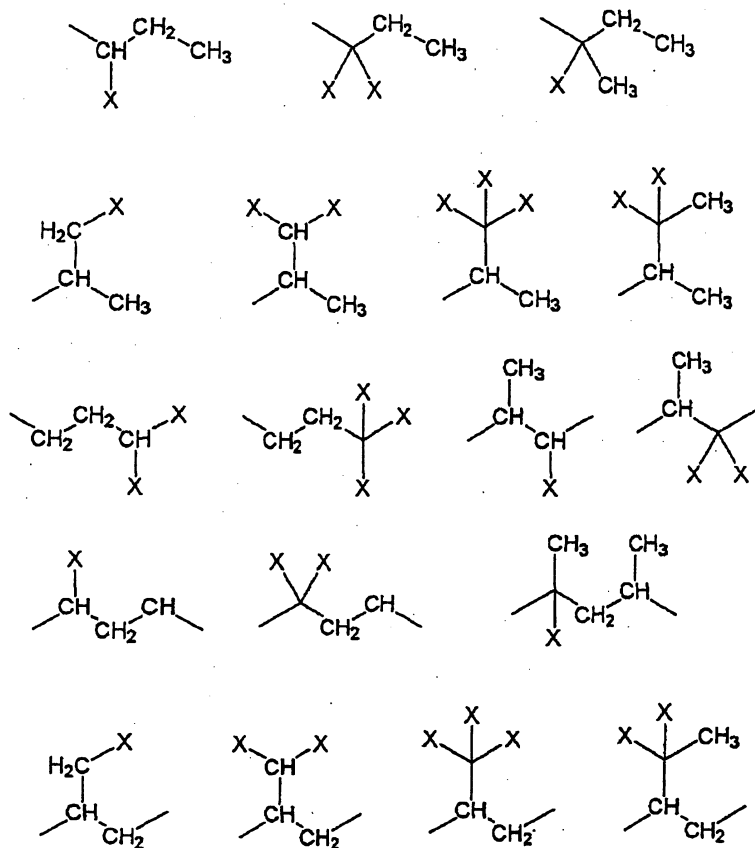


上式中，X 表示鹵原子。

又，鹵素改質聚烯烴(a')有時具有以下結構：自以下構成單位中選擇之至少一個構成單位連接於聚合物主鏈末端之結構，該構成單位表現為 2 個氫原子加成於以上述通式(I)~(III)所表示之構成單位中的碳-碳雙鍵上而形成碳-碳單鍵之結構；及/或自以下構成單位中選擇之至少一個構成單位插入至聚合物主鏈中之結構，該構成單位表現

為 2 個氫原子加成於以下述通式 (IV)~(VII) 所表示之構成單位中的碳-碳雙鍵上而形成碳-碳單鍵之結構。以下以結構式表示如此構成單位之較佳形態。

[化 13]



X 表示鹵原子。

此處，所謂聚合物主鏈，表示來自存在於聚合物一分子鏈中之 α -烯烴以及與其共聚合之共聚單體的重複單位最多、即單體鏈結構最長之部分，如此之聚合物主鏈中存在 2 個末端位置。因此於自以下構成單位中選擇之至少一個構成單位連接於聚合物主鏈末端之情況，聚合物一分子鏈中所含之上述構成單位的個數最大為 2 個：該構成單位表

現為以上述通式(I)~(III)所表示之構成單位及 2 個氫原子加成於該構成單位中所含之碳-碳雙鍵上而形成碳-碳單鍵的結構。又，於自以下構成單位中選擇之至少一個構成單位插入至聚合物主鏈中之情況：該構成單位表現為以下述通式(IV)~(VII)所表示之構成單位及 2 個氫原子加成於該構成單位中所含之碳-碳雙鍵上而形成碳-碳單鍵的結構，對存在於每一個該聚合物一分子鏈中之上述構成單位個數並無特別限定，但若個數過多，則有作為聚烯烴之性質無法充分表現之可能。因此，作為表現為以上述通式(I)~(VII)所表示之構成單位以及 2 個氫原子加成於以上述通式(I)~(VII)所表示之構成單位中所含之碳-碳雙鍵上而形成碳-碳單鍵之結構的構成單位合計之所有構成單位總數，換算為鹵原子含量較佳為 0.01~70 重量%，更佳為 0.05~50 重量%。又，亦可於一個聚合物分子鏈中含有數種該等構成單位。該等構成單位中，含有存在於碳-碳雙鍵、進而具有鹵原子加成於其烯丙基位上之結構的以上述通式(I)~(VII)所表示之構成單位的鹵素改質聚烯烴(a')，不僅可以與先前公知之氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等相同之方式作為鹵化聚烯烴而用於接著劑或塗料用樹脂用途中，並且可有效利用於分子內存在之碳-碳雙鍵的反應性而導入除鹵素以外之官能基，或者可用作接枝聚合物製造用大分子單體。

存在於鹵素改質聚烯烴(a')中之鹵原子含量，例如可利用元素分析或離子層析法等方法測定，測定值通常以重量

%單位表示。又，存在於鹵素改質聚烯烴(a')中之碳-碳雙鍵含量，例如可利用紅外分光法或核磁共振法(NMR)等方法測定，測定值通常以重量%或莫耳%單位表示。進而，對存在於碳-碳雙鍵之烯丙基位的鹵原子，例如可以 NMR 確認及定量。作為確認存在於烯丙基位之鹵原子的具體例，例如於以上述方法獲得之溴化聚丙烯的溶劑使用重氫鄰二氯苯的質子 NMR 中，通常於 δ 4.5~6.0 ppm 之範圍內觀察到基於碳-碳雙鍵之信號，且通常於 δ 3.5~4.5 ppm 觀察到溴原子所鍵結之烯丙基位的亞甲基及次甲基。於將溴原子導入除烯丙基位以外之亞甲基及次甲基時的信號位置通常為 δ 3.0~3.5 ppm，因此可易於識別溴原子是否存在於烯丙基位。除此以外，例如藉由使用質子-質子二次元 NMR(HH-COSY)，亦可確認基於上述碳-碳雙鍵之信號、與溴原子所鍵結之亞甲基及次甲基信號之相互關係。另一方面，鹵素改質聚烯烴(a')之分子量，例如可以凝膠滲透層析法(GPC)測定，根據以如此方式測定之數量平均分子量(Mn)之值及鹵素改質聚烯烴(a')中所含之各單元(來自各烯烴單體之單元、鹵素所鍵結之單元、碳-碳雙鍵單元等)之組成比(莫耳分率)，可算出碳-碳雙鍵含量作為每一分子鏈之平均值。鹵素所鍵結之單元的每一分子鏈之平均值，成為烯烴系嵌段聚合物(A2)中鍵結於嵌段(a)之嵌段(b)的每一分子鏈鍵結個數。於本發明中，烯烴系嵌段聚合物(A2)中，每一分子鏈中 0.5~5 個嵌段(b)鍵結於嵌段(a)上，較佳為鍵結 0.5~3.5 個，更佳為鍵結 0.5~

3 個。若鍵結於嵌段(a)之嵌段(b)的每一分子鏈鍵結個數脫離該範圍，則烯烴系嵌段聚合物(A2)難以分佈於聚烯烴(A1)與樹脂(B)之界面上，因此，界面易於剝離，機械強度降低。

《鹵素改質聚烯烴(a')之製造方法》

鹵素改質聚烯烴(a')可藉由使上述聚烯烴(a'')與鹵化劑反應而製造。

作為鹵化劑，若為可將聚烯烴(a'')鹵化而製造鹵素改質聚烯烴(A')者，則並無特別限定，具體而言可列舉：氯分子、溴分子、碘分子、三氯化磷、三溴化磷、三碘化磷、五氯化磷、五溴化磷、五碘化磷、亞硫醯氯、磺醯氯、亞硫醯溴、N-氯丁二醯亞胺、N-溴丁二醯亞胺、N-溴己內醯胺、N-溴鄰苯二甲醯亞胺、1,3-二溴-5,5-二甲基尿囊素、N-氯戊二醯亞胺、N-溴戊二醯亞胺、N,N'-二溴異三聚氰酸、N-溴乙醯胺、N-溴胺甲酸酯、二溴化二噁烷、苯基三甲基三溴化銨、吡啶鎘氫溴酸鹽過溴化物、吡咯啉酮三溴化氫、次氯酸第三丁基、次溴酸第三丁基、氯化銅(II)、溴化銅(II)、氯化鐵(III)、草醯氯、IBr等。該等中，較佳為氯分子、溴分子、N-氯丁二醯亞胺、N-溴丁二醯亞胺、N-溴己內醯胺、N-溴鄰苯二甲醯亞胺、1,3-二溴-5,5-二甲基尿囊素、N-氯戊二醯亞胺、N-溴戊二醯亞胺、N,N'-二溴異三聚氰酸，更佳為溴、N-溴丁二醯亞胺、N-溴己內醯胺、N-溴鄰苯二甲醯亞胺、1,3-二溴-5,5-二甲基尿囊素、N-溴戊二醯亞胺、N,N'-二溴異三聚氰酸等具有N-Br

鍵之化合物。

聚烯烴(a")與鹵化劑之反應較佳為於惰性氣體環境下進行。作為惰性氣體，例如可列舉氮氣、氫氣、氬氣等惰性氣體。又，於本發明之反應中，可視需要使用溶劑。作為溶劑，若為並不阻礙反應者，則可使用任一種，例如作為具體例，可列舉：苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷等脂肪族烴系溶劑，如環己烷、甲基環己烷及十氫萘之脂環式烴系溶劑，氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及四氯乙烯、四氯乙烷等氯化烴系溶劑，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇及第三丁醇等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯及鄰苯二甲酸二甲酯等酯系溶劑，如甲醚、乙醚、正戊醚、四氫呋喃及二氧化苯甲醚之醚系溶劑等。較佳可列舉：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷等脂肪族烴系溶劑，如環己烷、甲基環己烷及十氫萘之脂環式烴系溶劑，氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及四氯乙烯、四氯乙烷等氯化烴系溶劑。該等溶劑可單獨或者亦可混合2種以上使用。又，藉由使用該等溶劑，較佳為反應液成為均勻相，亦可成為不均勻之複數種相。

於與鹵化劑之反應中，為促進反應，可視需要添加自由基引發劑。作為自由基引發劑，例如可列舉：偶氮雙異丁腈、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、偶氮雙環己烷甲腈、偶氮雙-2-甲脒基丙烷鹽酸酯、偶氮雙異丁酸二甲酯、偶氮雙

異丁基脘鹽酸酯或者 4, 4'-偶氮雙-4-氰基戊酸等偶氮系引發劑，過氧化苯甲醯基、2, 4-二氮過氧化苯甲醯基、過氧化二第三丁基、過氧化十二醯基、過氧化乙醯基、過氧化二碳酸二異丙酯、氮過氧化異丙苯、氮過氧化第三丁基、過氧化二異丙苯基、氮過氧化對蓋烷、氮過氧化蒞烷、過氧化甲基乙基酮、過氧化環己酮、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化十二酸第三丁酯、過氧化苯二甲酸二第三丁酯、氧化二苄基或者 2, 5-二甲基己烷-2, 5-二氮過氧化物等過氧化物系引發劑，或者過氧化苯甲醯基-N, N-二甲基苯胺或者過氧化二硫酸-亞硫酸氫鈉等氧化還原系引發劑等。該等中，較佳為偶氮系引發劑或過氧化物系引發劑，更佳為過氧化苯甲醯基、過氧化二第三丁基、過氧化十二醯基、過氧化乙醯基、過氧化二碳酸二異丙酯、氮過氧化異丙苯、氮過氧化第三丁基、過氧化二異丙苯基、偶氮雙異丁腈、偶氮雙-2, 4-二甲基戊腈、偶氮雙環己烷甲腈、偶氮雙異丁酸二甲酯。該等自由基引發劑可單獨使用，或者同時或依序使用 2 種以上。

又，使聚烯烴(a")與鹵化劑反應之方法，可使用先前公知之各種方法。例如可列舉：使聚烯烴(a")懸濁或溶解於溶劑中，通常於-80°C~250°C之溫度、較佳為室溫以上溶劑沸點以下之溫度下，添加鹵化劑，視需要添加自由基引發劑等加以混合使其反應之方法；或者於將聚烯烴(a")於其熔點以上、例如 180~300°C之溫度下熔融混練下，使其與鹵化劑、視需要與自由基引發劑接觸之方法等。

利用以上方法來製造鹵素改質聚烯烴(a')。

<嵌段(b)>

構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)的數量平均分子量為 2,000~200,000、較佳為 5,000~150,000 之範圍。若平均分子量高於 200,000，則烯烴系嵌段聚合物(A2)難以分佈於聚烯烴(A1)與樹脂(B)之界面上，因此，界面易於剝離，機械強度降低。若平均分子量低於 2,000，則於聚烯烴(A1)或樹脂(B)、與烯烴系嵌段聚合物(A2)之間的分鏈彼此之纏繞減少，機械強度降低。

嵌段(b)係由自由基聚合性單體中選擇之 1 種以上的單體之均聚物或共聚物。作為自由基聚合性單體，具體可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 2-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯、 γ -(甲基丙烯酸醯氧基丙基)三甲氧基矽烷、(甲基)丙

烯酸之氧化乙烯加成物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟十六基乙酯等(甲基)丙烯酸系單體，苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其鹽等苯乙烯系單體，全氟乙烯、全氟丙烯、偏二氟乙烯等含氟乙烯型單體，乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等含矽乙烯系單體，順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯以及二烷基酯，反丁烯二酸、反丁烯二酸之單烷基酯及二烷基酯，順丁烯二醯亞胺、甲基順丁烯二醯亞胺、乙基順丁烯二醯亞胺、丙基順丁烯二醯亞胺、丁基順丁烯二醯亞胺、己基順丁烯二醯亞胺、辛基順丁烯二醯亞胺、十二基順丁烯二醯亞胺、十八基順丁烯二醯亞胺、苯基順丁烯二醯亞胺、環己基順丁烯二醯亞胺等順丁烯二醯亞胺系單體，丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基之乙烯系單體，(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺等含有醯胺基之乙烯系單體，乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等乙烯酯系

單體，乙烯、丙烯、丁烯等烯烴系單體，丁二烯、異戊二烯等二烯系單體，氯化乙烯、偏二氯乙烯、氯化烯丙基、烯丙基醇等。該等有機化合物可單獨使用，或者亦可組合2種以上使用。

作為嵌段(b)，較佳為將自(甲基)丙烯酸及其衍生物、(甲基)丙烯腈、苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯醯胺及其衍生物、順丁烯二酸及其衍生物、順丁烯二醯亞胺及其衍生物、乙烯酯類中選擇之一種或二種以上之單體(共)聚合而獲得之聚合物，更佳為將自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸環氧丙酯以及甲基丙烯酸甲酯中選擇之1種或2種以上之單體(共)聚合而獲得之聚合物。再者，於使用聚碳酸酯樹脂(b1)作為樹脂(B)之情況，尤佳為將自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯中選擇之1種或2種以上之單體(共)聚合而獲得之聚合物；於使用丙烯酸系樹脂(b2)作為樹脂(B)之情況，尤佳為甲基丙烯酸甲酯；於使用乙烯系聚合物(b3)作為樹脂(B)之情況，尤佳為(甲基)丙烯酸及其衍生物在50 mol%以下；以及於使用聚苯醚(b4)作為樹脂(B)之情況，尤佳為苯乙烯。

構成嵌段(b)之(共)聚合物的溶解度參數可根據構成嵌段(b)之(共)聚合物的組成計算。嵌段(b)之溶解度參數為18~25之範圍，較佳為18.2~22之範圍，更佳為18.5~20之範圍。再者，於樹脂(B)為聚碳酸酯(b1)之情況，較理想為嵌段(b)之溶解度參數為18~24之範圍，較佳為

18.5~24 之範圍，更佳為 19~24 之範圍。若溶解度參數之值脫離該範圍，則嵌段(b)與樹脂(B)之相容性降低，作為相容劑之效果降低，機械強度降低。

將嵌段(b)之組成輸入至 Million Zillion software, Inc. 製造之 CHEOPS Ver. 4.0，計算出共聚物之溶解度參數。

於樹脂組成物(C)中，藉由以 $^1\text{H-NMR}$ 分析室溫不溶於氯仿之成分，可計算嵌段(b)之組成。

室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分之含量為 0.1~70 重量%，較佳為 0.5~50 重量%，更佳為 1~40 重量%。檢測室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分，表示於樹脂組成物(C)中，嵌段(a)與嵌段(b)相互以共價鍵鍵結。若室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分之含量在上述範圍內，則作為烯烴系嵌段聚合物(A2)之相容劑的性能提高，島相之分散粒徑微細化，機械強度提高。

室溫不溶於氯仿之成分以如下方式測定。使 5 g 樹脂組成物(C)溶解於 100 ml 二甲苯回流中。注入以均質機攪拌 1 L 氯仿時所獲得之溶液。將聚合物析出而成為漿料狀之溶液於室溫(15~25°C)下靜置 10~15 小時後，於室溫下使用 G3 過濾器過濾，分離為濾物及濾液。濾物為不溶於氯仿之成分(濾液為可溶於氯仿之成分)。以 $^1\text{H-NMR}$ 分析不溶於氯仿之成分中之組成，測定室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分之含量的重量%。

烯烴系嵌段聚合物(A2)中，為使觸媒殘渣成分等雜質含量少，樹脂性狀良好，聚合時所摻入之過渡金屬含量為100 ppm以下，更佳為白色過渡金屬含量為50 ppm以下。又，烯烴系嵌段聚合物(A2)為粉末狀時，較佳為其平均粒徑為1~1,000 μm 且以JIS K6891中規定之方法測定之體密度在0.10~0.90 g/cm^3 之範圍內。又，烯烴系嵌段聚合物(A2)可以顆粒狀、粉末狀、帶狀中任一種形態使用。

< 烯烴系嵌段聚合物(A2)之製造方法 >

烯烴系嵌段聚合物(A2)，例如可藉由以上述鹵素改質聚烯烴(a')為大分子引發劑，使自自由基聚合性單體中選擇之1種以上之單體進行原子轉移自由基聚合而製造。再者，所謂大分子引發劑，係指具有原子轉移自由基聚合之引發能的聚合物，表示分子鏈中具有可成為原子轉移自由基聚合之引發點的部位之聚合物。

所謂原子轉移自由基聚合，係指活性自由基聚合之一種，係將有機鹵化物或磺醯鹵化合物作為引發劑，將以過渡金屬為中心金屬之金屬錯合物作為觸媒，使自由基聚合性單體進行自由基聚合之方法。具體而言，例如可列舉：Matyjaszewski 等人之 Chem. Rev., 101, 2921 (2001)、W096/30421 號公報、W097/18247 號公報、W098/01480 號公報、W098/40415 號公報、W000/156795 號公報，或者澤本等人之 Chem. Rev., 101, 3689 (2001)、日本專利特開平 8-41117 號公報、特開平 9-208616 號公報、特開 2000-264914 號公報、特開 2001-316410 號公報、特開

2002-80523 號公報、特開 2004-307872 號公報等。作為所使用之引發劑，例如可列舉有機鹵化物或磺醯鹵化合物，碳-碳雙鍵或存在於碳-氧雙鍵之 α 位的碳-鹵鍵、或者於一個碳原子上加成複數個鹵原子之結構尤其適合作為引發劑結構。於鹵素改質聚烯烴(a')中，可利用存在於碳-碳雙鍵之 α 位的碳-鹵鍵、或者於一個碳原子上加成複數個鹵原子之結構作為引發劑結構。

藉由使用鹵素改質聚烯烴(a')作為大分子引發劑而製造烯烴系嵌段聚合物(A2)之方法，基本上係指於上述改質聚烯烴(a')之存在下，將以過渡金屬為中心金屬之金屬錯合物作為觸媒，使自由基聚合性單體進行原子轉移自由基聚合者。

作為用作聚合觸媒之過渡金屬錯合物並無特別限定，較佳為以週期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、或第 11 族元素為中心金屬之金屬錯合物。作為更佳者，可列舉 0 價銅、1 價銅、2 價鈦、2 價鐵或 2 價鎳之錯合物。其中較佳為銅之錯合物。若具體例示 1 價銅化合物，則為氯化亞銅、溴化亞銅、碘化亞銅、氰化亞銅、氧化亞銅、過氯酸亞銅等。於使用銅化合物之情況，為提高觸媒活性而添加：2, 2'-聯吡啶或其衍生物、1, 10-啡啉或其衍生物、或者四甲基乙二胺、五甲基二乙三胺或六甲基三(2-胺基乙基)胺等多元胺等作為配位子。又，2 價之氯化鈦的三(三苯基膦)錯合物($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)亦適合作為觸媒。於使用鈦化合物作為觸媒之情況，添加鋁醇鹽類作為活化

劑。進而，2價鐵之雙(三苯基膦)錯合物($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2價鎳之雙(三苯基膦)錯合物($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、以及2價鎳之雙(三丁基膦)錯合物($\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$)亦適合作為觸媒。

作為自自由基聚合性單體中選擇之1種以上單體，可列舉與上述嵌段(b)之項中所例示之化合物相同者。

於烯烴系嵌段聚合物(A2)之製造方法中，聚合方法並無特別限定，可應用塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合、塊狀·懸浮聚合等。作為可於自由基聚合中使用之溶劑，若為不阻礙反應者，則可使用任一種，例如，作為具體例可列舉：苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷等脂肪族烴系溶劑，如環己烷、甲基環己烷及十氫萘之脂環式烴系溶劑，氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及四氯乙烯等氯化烴系溶劑，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇及第三丁醇等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯及苯二甲酸二甲酯等酯系溶劑，如甲醚、乙醚、正戊醚、四氫呋喃及二氧化苯甲醚之醚系溶劑等。又，亦可以水為溶劑，進行懸浮聚合、乳化聚合。該等溶劑可單獨或者亦可混合2種以上使用。又，藉由使用該等溶劑，較佳為反應液成為均勻相，亦可成為不均勻之複數種相。

反應溫度若為自由基聚合反應進行之溫度，則可任意，根據所需之聚合物的聚合度、所使用之自由基聚合引發劑及溶劑的種類或量而不同，通常為 $-100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 。較佳

為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。反應可視情況而於減壓、常壓或加壓中任一種下實施。上述聚合反應較佳為於氮氣或氫氣等惰性氣體環境下進行。

以上述方法生成之烯烴系嵌段聚合物(A2)，可藉由使用蒸餾除去用於聚合之溶劑或未反應單體或者非溶劑之再沈澱等公知方法而分離。進而，藉由將所獲得之聚合物，使用索式萃取裝置以丙酮或 THF 等極性溶劑處理，可除去副生之自由基均聚物。

《粉末狀烯烴系嵌段聚合物(A2)之製造方法》

作為烯烴系嵌段聚合物(A2)之製造方法，可列舉：使以上述製造方法製造之烯烴系嵌段聚合物(A2)均勻溶解於適當溶劑中後晶析之方法；機械粉碎烯烴系嵌段聚合物(A2)之方法；藉由以平均粒徑為 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 且體密度為 $0.10 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$ 之粉末狀鹵素改質聚烯烴(A')為大分子引發劑，於粉末狀鹵素改質聚烯烴(A')為非熔融狀態下使用自自由基聚合性單體中選擇之 1 種以上單體進行原子轉移自由基聚合而製造的方法等。又，粉末狀鹵素改質聚烯烴(A')之平均粒徑更佳為 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

於工業性使用烯烴系嵌段聚合物(A2)之情況，較佳為以觸媒成分等雜質含量少之良好性狀獲得。具體而言，較佳為平均粒徑為 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 且體密度為 $0.10 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ 之粉末狀。控制粉末性狀之過程可於製造烯烴系嵌段聚合物(A2)之所有步驟中實施，較佳為使用於製造原料之聚烯烴的步驟即聚合烯烴類之步驟中控制觸媒及聚合條件的

方法、或以晶析方法等來控制之方法。作為晶析方法，較佳為使用：預先以晶析操作將原料聚合物即通常為粒子狀或顆粒狀之聚合物轉變為良好性狀之粉末，一面保持該形態一面製造烯烴系嵌段聚合物(A2)之方法；於製備大分子引發劑之步驟中進行晶析操作轉變為良好性狀粉末，一面保持該形態一面製造烯烴系嵌段聚合物(A2)之方法；或者於製造烯烴系嵌段聚合物(A2)後以晶析操作轉變為良好性狀粉末之方法等。於晶析操作中，使聚合物溶解於良溶劑中後，藉由添加不良溶劑，或降溫，而使聚合物粒子析出，藉此可控制粒徑或體密度。作為藉由晶析操作來控制粒徑或體密度之因素，聚合物濃度、良溶劑種類、不良溶劑種類、攪拌速度、降溫速度等較為重要。作為晶析操作中之良溶劑，若為可使聚合物溶解或膨潤者，則並無特別限定，可視欲溶解之聚合物種類而選擇一種以上之溶劑，通常較佳為使用芳香族烴系溶劑或脂肪族烴系溶劑作為與聚烯烴類之親和性高之溶劑，其中，尤佳為使用甲苯、二甲苯、氯苯、癸烷或該等之混合溶劑等。又，於含有聚乙烯或聚丙烯等具有室溫以上之熔點的聚烯烴之情況，因於室溫下難以溶解，故可藉由於上述溶劑中加熱而使其溶解。作為此時之聚合物濃度，通常為 5 g/L~500 g/L，較佳為 10 g/L~300 g/L 之範圍。

作為晶析操作中之不良溶劑，若為可使聚合物析出之溶劑，則並無特別限定，可視欲溶解之聚合物種類而選擇一種以上之溶劑。於進行晶析操作之情況，通常可藉由提高

攪拌速度而減小粒徑。又，於藉由降溫而使聚合物析出之情況，一般而言較佳為於聚合物析出之溫度前後使降溫速度緩慢。作為此時之降溫速度，通常為 $5^{\circ}\text{C}/\text{hr}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ ，較佳為 $5^{\circ}\text{C}/\text{hr}\sim 50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 。

製造如此之性狀良好之烯烴系嵌段聚合物(A2)的方法，尤佳為用於聚烯烴部分之熔點為 80°C 以上、較佳為 100°C 以上之情況。

又，良好控制粒子性狀之聚合物，藉由離心分離或過濾操作，不僅可易於除去溶劑，並且可易於除去製造階段所產生之有機物殘渣、觸媒殘渣等雜質，在工業上較粒子性狀不均勻之聚合物有利。

烯烴系嵌段聚合物(A2)之製造方法的特徵在於：於原子轉移自由基聚合開始時，或者以聚合中作為粉末狀鹵素改質聚烯烴(A')之大分子引發劑為非熔融狀態下進行原子轉移自由基聚合。

於原子轉移自由基聚合中，可使用或不使用溶劑。作為可使用之溶劑，若為不阻礙反應者，則可使用任一種，例如，作為具體例可列舉：苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷等脂肪族烴系溶劑，如環己烷、甲基環己烷及十氫萘之脂環式烴系溶劑，氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及四氯乙烯等氯化烴系溶劑，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇及第三丁醇等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯及苯二甲

酸二甲酯等酯系溶劑，如甲醚、乙醚、正戊醚、四氫呋喃及二氧化苯甲醚之醚系溶劑等。又，亦可以水為溶劑。該等溶劑可單獨或者亦可混合 2 種以上使用。

反應溫度若為作為大分子引發劑之粉末狀鹵素改質聚烯烴(A')並不熔融或膨潤之溫度且自由基聚合反應進行之溫度，則可任意，因所需之聚合物的聚合度、所使用之自由基聚合引發劑及溶劑的種類或量而不同，通常為 $-100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。較佳為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。反應可視情況而於減壓、常壓或加壓中任一情形下實施。上述聚合反應較佳為於氮氣或氬氣等惰性氣體環境下進行。

具體而言，例如可以下述方式製造粉末狀烯烴系嵌段聚合物(A2)。

於經氮氣置換之玻璃製反應器中，加入含鹵原子之粉末狀鹵素改質聚烯烴(A')、甲苯等有機溶劑、及甲基丙烯酸甲酯等自由基聚合性單體，加熱攪拌至 80°C ，使聚合物分散為漿料狀。於該漿料溶液中，添加溴化銅及N, N, N', N'', N'''-五甲基二乙三胺(PMDETA)，於 80°C 下進行1.5小時聚合。於反應液中添加甲醇，過濾分離·清洗聚合物，將析出之聚合物減壓乾燥，藉此而獲得粉末狀烯烴系嵌段聚合物(A2)。

以上述方法生成之粉末狀烯烴系嵌段聚合物(A2)，可以簡單之過濾·清洗、或離心分離操作等除去於聚合中使用之觸媒殘渣、溶劑或未反應之單體。

[樹脂(B)]

繼而，就本發明中使用之樹脂(B)加以說明。

<聚碳酸酯樹脂(b1)>

本發明中使用之聚碳酸酯樹脂(b1)係由雙酚 A 等二元酚、碳酸二酯或二氯化羰而獲得之先前公知之聚碳酸酯。

作為二元酚，除 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[雙酚 A]以外，可例示：1,1-雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷等雙(羥基芳基)烷烴類，1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷等雙(羥基芳基)環烷烴類，4,4'-二羥基二苯基醚等二羥基芳基醚類，二羥基二芳基硫醚類等。

該等二元酚，視需要可使用 2 種以上，通常可使用雙酚 A，或者使用以雙酚 A 為主要成分且含有少量其他二元酚者。

作為碳酸二酯，可列舉：碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸雙(二苯基)酯、碳酸二乙酯等。其中，較適合使用碳酸二苯酯。

又，聚碳酸酯視需要可為經烯丙氧基化合物、單羧基化合物等封端劑處理者。

<丙烯酸系樹脂(b2)>

本發明中使用之丙烯酸系樹脂(b2)，可列舉丙烯酸酯之聚合物(聚丙烯酸酯)、甲基丙烯酸酯之聚合物(聚甲基丙烯酸)、以及該等之共聚物樹脂等。

作為聚丙烯酸酯，具體可列舉：聚丙烯酸甲酯、聚丙烯

酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸 2-乙基己酯、聚丙烯酸異丁酯、聚丙烯酸正己酯、聚丙烯酸正辛酯、聚丙烯酸十二酯、聚丙烯酸十八酯等。

作為聚甲基丙烯酸，具體可列舉：聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸十二酯、聚甲基丙烯酸十八酯、聚甲基丙烯酸異丁酯、聚甲基丙烯酸正己酯、聚甲基丙烯酸正辛酯等。上述丙烯酸系樹脂(b2)可單獨使用 1 種，或者亦可組合使用 2 種以上。

丙烯酸系樹脂(b2)之分子量較佳為以數量平均分子量在 500~10,000 之範圍內，更佳為在 1,000~5,000 之範圍內。再者，此處所謂之數量平均分子量，係指使用 GPC 以聚苯乙烯為標準而獲得者。

如此之丙烯酸系樹脂(b2)可以溶液聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法等公知聚合法製造。

< 乙烯系聚合物(b3) >

本發明中使用之乙烯系聚合物(b3)係由含有自芳香族乙烯化合物(m1)及氰化乙烯化合物(m2)中選擇之 1 種以上而成之乙烯型單體獲得之聚合物。

作為芳香族乙烯化合物(m1)，可列舉苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸以及其鹽等。

作為氰化乙烯化合物(m2)，可列舉丙烯腈、甲基丙烯腈等。

本發明中使用之乙烯系聚合物(b3)，可使用除上述以外之其他乙烯化合物例如二烯等作為原料單體。

作為二烯，可列舉：丁二烯、異戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯等。

作為乙烯系聚合物(b3)，可列舉：芳香族乙烯化合物(m1)之均聚物(例如聚苯乙烯等)，芳香族乙烯化合物(m1)與二烯之共聚物(例如丁二烯·苯乙烯共聚物等)，芳香族乙烯化合物(m1)與氰化乙烯化合物(m2)之共聚物(例如丙烯腈·苯乙烯共聚物等)，芳香族乙烯化合物(m1)、氰化乙烯化合物(m2)、與二烯之共聚物(例如丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物等)。

本發明中使用之乙烯系聚合物(b3)，可以先前公知方法製造，又，乙烯系聚合物(b3)亦可使用市售品。

< 聚苯醚(b4) >

作為本發明中使用之聚苯醚(b4)，例如可列舉：聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-乙基-6-正丙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2,6-二正丙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-甲基-6-正丁基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-乙基-6-異丙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-甲基-6-氯-1,4-伸苯基)醚、聚(2-甲基-6-羥乙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-甲基-6-氯乙基-1,4-伸苯基)醚等。又，可列舉將該等聚苯醚以聚苯乙烯、聚醯胺等改質而獲得之改質聚苯醚。

[樹脂組成物(C)]

< 添加劑 >

於本發明之樹脂組成物(C)中，可於不較大損害其目的、效果之範圍內，視用途而添加各種公知添加劑。作為可使用之添加劑，例如可列舉：分散劑、潤滑劑、可塑劑、阻燃劑、抗氧化劑、抗靜電劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、結晶促進劑(增核劑)等改質用添加劑，顏料、染料等著色劑，碳黑、氧化鈦等。又，亦可添加：滑石、黏土、雲母、矽酸鹽類、碳酸鹽類等粒子狀填充物，玻璃纖維、矽灰石等纖維狀填充劑，鈦酸鉀等之晶鬚。

< 樹脂組成物(C)之組成 >

構成本發明之樹脂組成物(C)的聚烯烴(A1)、烯烴系嵌段聚合物(A2)、及樹脂(B)之組成比於將3者之和設為100重量%之情況，成分(A1)通常為1~98.9重量%，較佳為5~90重量%。若成分(A1)少於1重量%，則耐溶劑性降低；若多於98.9重量%，則衝擊強度及抗彎強度降低。又，成分(A2)通常為0.1~50重量%，較佳為0.5~30重量%。若成分(A2)少於0.1重量%，則作為相容劑之效果降低；若多於50重量%，則機械物性降低。又，成分(B)通常為1~98.9重量%，較佳為9.5~95.5重量%。若成分(B)少於1重量%，則機械物性降低；若多於98.9重量%，則耐溶劑性降低。又，亦可於不使樹脂組成物之物性降低之範圍內，含有除聚烯烴(A1)、聚烯烴系嵌段聚合物(A2)、及樹脂(B)以外之樹脂。

本發明之樹脂組成物(C)中，室溫不溶於氯仿之成分中

溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物含量在 0.1~50 重量%、較佳為 0.3~30 重量%、更佳為 0.5~20 重量%之範圍內。

又，本發明之樹脂組成物(C)，於樹脂(B)為聚苯醚(b4)之情況，室溫不溶於氯仿之成分中溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物重量(C_{insol})、與室溫可溶於氯仿之成分中溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物重量(C_{sol})之比(C_{insol}/C_{sol})為 1~100，較佳為 10~100，更佳為 30~100。

樹脂組成物(C)之室溫不溶於氯仿之成分中溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物，係如上所述來自烯烴系嵌段聚合物(A2)者(以共價鍵鍵結於嵌段(a)之嵌段(b))，樹脂組成物之室溫可溶於氯仿之成分中溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物，係單獨存在於組成物中(未與聚烯烴成分鍵結)之乙烯型單體的聚合物。因此根據(C_{insol}/C_{sol})之值，可知組成物中之乙烯型單體的聚合物是否為來自烯烴系嵌段聚合物(A2)者。

再者，以下述方式求出組成物之室溫不溶於氯仿之成分中溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物之重量(C_{insol})、及組成物之室溫可溶於氯仿之成分中溶解度參數 18~25 J/m 範圍之乙烯型單體的聚合物之重量(C_{sol})。

使 5 g 樹脂組成物(C)溶解於 100 ml 二甲苯回流中。注

入以均質機攪拌 1 L 氯仿時獲得之溶液。將聚合物析出而成為漿料狀之溶液過濾，分離為濾物及濾液。濾物為不溶於氯仿之成分（濾液為可溶於氯仿之成分）。以 $^1\text{H-NMR}$ 分析不溶於氯仿之成分中之組成，測定室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分含量之重量%。以 $^1\text{H-NMR}$ 分析可溶於氯仿之成分中之組成，對與嵌段(b)同質之成分測定其於樹脂組成物(C)中之重量%。

< 樹脂組成物(C)之製備法 >

作為本發明之樹脂組成物(C)之製備方法，並無特別限定，可以熔融法、溶液法等公知方法加以製備，在實際應用上較佳為熔融混練方法。

作為熔融混練之方法，可直接應用一般實際應用於熱可塑性樹脂之混練方法。例如，可將粉狀或粒狀之各成分、以及視需要附加之成分，以亨舍爾混合機、帶摻合機、V型摻合機等均勻乾混後，以單軸或多軸混練擠出機、混練輥、分批混練機、混練機、班布裏混合機等熔融混練。

各成分之熔融混練溫度（例如若擠出機，則為料缸溫度），若各成分熔融，則並無特別限定，通常為 160~350 $^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 。又，各成分之混練順序及方法並無特別限定。藉由減壓混練，可除去聚合物中之未反應成分、分解物。

(用途)

本發明之樹脂組成物可用於各種用途，例如可用於以下用途。

(1) 薄膜及薄片

含有本發明之樹脂組成物的薄膜及薄片之柔軟性、透明性、黏著性、防霧性、耐熱性、分離性均優異。

(2) 微膠囊、PTP 包裝、化學閥、藥物傳輸系統。

(3) 建材·土木工程材料

例如：地板蓋物、地磚、地板、隔音板、隔熱板、防振材料、化妝棉片、壁腳板、瀝青改質材料、密封墊片材料、天花板、止水板等建材·土木工程樹脂及建材·土木工程成形體等。

(4) 汽車內外裝材料及燃油箱

含有本發明之樹脂組成物的汽車內外裝材料、燃油箱之剛性、耐衝擊性、耐油性、耐熱性優異。

(5) 電氣、電子零件等

電氣絕緣材料；電子零件處理用器材；磁性記錄媒體、磁性記錄媒體之黏合劑、電氣電路之密封材料、家電用素材、電子爐用容器等容器用器材、電子爐用膜、高分子電解質基材、導電性合金基材等。以連接器、插座、電阻器、繼電器箱、開關、繞線管、電容器、可變電容箱、光學拾音器、光連接器、輻射器、各種接線板、變壓器、插頭、印刷佈線板、調諧器、揚聲器、擴音器、耳機、小型發動機、磁頭支架、電源模組、外罩、半導體、液晶顯示器零件、FDD 支架、FDD 底盤、HDD 零件、電動機刷握、拋物面天線、電腦相關零件等為代表之電氣·電子零件；以 VTR 零件、電視機零件、熨斗、吹風機、炊飯鍋零件、電子爐

零件、音響零件、Audio Laser Disk(註冊商標)·密閉磁碟等聲音機器零件、照明零件、冰箱零件、空調器零件、打字機零件、文字處理機零件等為代表之家庭、辦公電氣製品零件、辦公室計算機相關零件、電話機相關零件、傳真機相關零件、複寫機相關零件，電磁屏蔽材料、揚聲器錐體材料、揚聲器用振動元件等。

(6)水性乳化液

含有本發明之樹脂組成物之水性乳化液可成為熱封性優異之聚烯烴用接著劑。

(7)塗料基材

含有本發明之樹脂組成物之溶劑分散體，對溶劑之分散穩定性優異，於將金屬或極性樹脂與聚烯烴接著時表現出良好之接著性。

(8)醫療·衛生用材料

不織布、不織布積層體、駐極體、醫療用管體、醫療用容器、輸液袋、注射筒裝、注射器等醫療用品、醫療用材料、人工器官、人工肌肉、過濾膜、食品衛生·健康用品；蒸煮袋、保鮮膜等。

(9)雜貨類

墊板、切割墊、尺、鋼筆筆身·筆握·筆帽、剪刀或刀具等之握把、磁片、鋼筆盒、文件夾、黏合劑、題簽印記、磁帶、白板等文具，服裝、窗簾、床單、地毯、門墊、浴室方巾墊、水桶、軟管、壓熨燙台、播種機、空調或排氣扇之過濾器、餐具、盤子、杯子、飯盒、咖啡泡濾壺用漏

斗、眼鏡框、容器、存儲箱、衣架、繩索、洗滌網袋等生活日用雜貨類，鞋、護目鏡、滑雪板、球拍、球、帳篷、泳鏡、腳蹼、釣魚竿、冷凍箱、沙灘席、運動用網等運動用品，積木、卡片等玩具，燈油罐、鐵桶、洗滌劑或洗髮精等之瓶等容器；招牌、路標塔、塑膠鏈條等顯示類等。

(10)含有至少 1 層包含本發明之樹脂組成物的層之積層構造體

例如：藥劑包裝材料、衣料用包裝材料、壁紙、化粧板、電氣絕緣用膜、黏著膜或膠帶用基材、標記膜、金屬板與其他材料之積層板、農業用膜、重疊用膜、收縮用膜、保護用膜、血漿成分分離膜、水選擇透過氣化膜等分離膜例、離子交換膜、電池隔板、光學分割膜等選擇性分離膜等。

[積層構造體]

繼而，上述各種用途中，就積層構造體具體說明較佳態樣。

本發明之積層構造體，其至少一部分具有以下三層以層(L1)/層(L2)/層(L3)之順序積層之結構：

含有烯烴系聚合物為主要構成成分之層(L1)，

含有上述樹脂組成物(C)之層(L2)，

含有自極性乙烯系塑膠、芳香族乙烯系聚合物、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層(L3)。

本發明之較佳態樣為其至少一部分具有以下三層以層(L1)/層(L2)/層(L3)之順序積層之結構：含有烯烴系聚合物作為主要構成成分之層(L1)，含有包含聚烯烴鏈段[S₁]及極性聚合物鏈段[S₂]之烯烴系嵌段聚合物(A2)的層(L2)，含有自極性乙烯系塑膠、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層(L3)。以下，依序詳細說明構成層(L1)、層(L2)及層(L3)之成分後，就至少一部分具有以層(L1)/層(L2)/層(L3)之順序積層之結構的積層構造體加以說明。

[層(L1)]

層(L1)係含有烯烴系聚合物作為主要構成成分之層。再者，於本發明中，所謂「主要」，係指於整體中所占之重量比例為 70 重量%。

所謂用於本發明之積層構造體中的烯烴系聚合物，係指藉由使用自乙烯及碳原子數為 3~20 之 α -烯烴中選擇之至少 1 種烯烴進行(共)聚合而獲得之聚合物。碳原子數為 3~20 之 α -烯烴可為直鏈狀，亦可為分枝狀，例如可例示：丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等。具體可列舉：聚乙烯、均聚丙烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(1-己烯)等均聚烯烴，乙烯·丙烯嵌段聚合物等嵌段聚丙烯，乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丁烯共聚物、

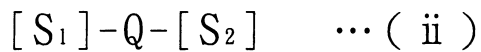
乙烯·丙烯·丁烯共聚物等烯烴系共聚物，以及包含該等二種以上之組成物等。再者，於烯烴系聚合物具有立體規則性之情況，可為間規聚烯烴、整規聚烯烴中之任一種。又，可視需要於層(L1)中含有於烯烴系聚合物中通常添加之公知添加劑，例如：滑石、矽土、雲母、黏土、玻璃纖維等無機填充劑，染顏料、抗氧化劑、加工穩定劑、耐候劑、熱穩定劑、光穩定劑、成核劑、潤滑劑、脫模劑、阻燃劑、抗靜電劑、著色劑、紫外線吸收劑等。

[層(L2)]

層(L2)係作為用以接著層(L1)及層(L3)之接著層而發揮作用之聚合物層。層(L2)係含有包含嵌段(a)、嵌段(b)之烯烴系嵌段聚合物(A2)而成之層，較佳為含有包含聚烯烴(A1)及烯烴系嵌段聚合物(A2)而成之樹脂組成物(C)的層，尤佳為含有包含聚烯烴(A1)及烯烴系嵌段聚合物(A2)之樹脂組成物(C)的層。

較佳用於本發明之積層構造體的烯烴系嵌段聚合物(A2)，係具有嵌段(a)(聚烯烴鏈段[S₁])及嵌段(b)(極性聚合物鏈段[S₂])之烯烴系嵌段聚合物，根據[S₁]與[S₂]之鍵結樣式，而大致分為烯烴系嵌段聚合物(A2₁)及烯烴系嵌段聚合物(A2₂)兩種。烯烴系嵌段聚合物(A2₁)具有以下述示意式(i)所表示之骨架，係具有[S₁]中之碳原子與[S₂]中之碳原子直接鍵結之結構的嵌段聚合物。烯烴系嵌段聚合物(A2₂)具有[S₁]中之碳原子與[S₂]中之碳原子經由雜原子或含雜原子之鍵結基而鍵結之結構(示意式(ii))。將

二種結構示意表示如下。以下，對烯烴系嵌段聚合物(A2₁)及烯烴系嵌段聚合物(A2₂)，主要就構成要素及製法之視點說明其特徵。



(式(ii)中，Q表示雜原子或含雜原子之鍵結基。)

[烯烴系嵌段聚合物(A2₁)]

◆ 聚烯烴鏈段[S₁]

於烯烴系嵌段聚合物(A2₁)中，較佳為，聚烯烴鏈段[S₁]係在化學結構式上，具有自將聚烯烴鹵化而獲得之鹵素改質聚烯烴[S₁']中除去鹵素自由基之化學結構式的鏈段。鹵素改質聚烯烴[S₁']通常係將分子量分佈(Mw/Mn)為1.5以上之聚烯烴[S₁"]鹵化而獲得。

聚烯烴[S₁"]係含有自碳原子數為2~20之烯烴衍生之重複單位的聚烯烴，具體而言係自碳原子數為2~20之烯烴中選擇之烯烴的均聚物或無規共聚物。於該聚烯烴具有立體規則性之情況，可為整規聚烯烴、間規聚烯烴中任一種。作為碳數為2~20之烯烴，例如可例示直鏈狀或分枝狀之 α -烯烴、環狀烯烴、芳香族乙烯化合物。

作為直鏈狀 α -烯烴，具體而言，例如可例示：乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等碳原子數為2~20、較佳為2~10者。

作為分枝狀 α -烯烴，具體而言，例如可列舉：3-甲基

-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯等碳原子數為4~20、較佳為5~10者。

作為環狀烯烴，可例示：環戊烯、環庚烯、降萜烯、5-甲基-2-降萜烯、四環十二烯、乙烯基環己烷等碳原子數為3~20、較佳為3~10者。

聚烯烴 $[S_1^*]$ 之 GPC 分子量分佈實際上與聚烯烴鏈段 $[S_1]$ 之 GPC 分子量分佈相同，重量平均分子量(Mw)通常在1,000~1,000,000、更佳為5,000~400,000、更佳為10,000~300,000之範圍內。

又，聚烯烴 $[S_1^*]$ 及聚烯烴鏈段 $[S_1]$ 以 GPC 求出之分子量分佈(Mw/Mn)為1~10，較佳為1.5~8，更佳為1.6~7，更佳為1.7~6，尤佳為1.8~5。

作為聚烯烴鏈段 $[S_1]$ ，較佳為含有至少1種碳數為3以上之 α -烯烴的均聚物或共聚物，或者乙烯與環狀烯烴之共聚物。進而，更佳為確認由碳數為3以上之 α -烯烴成分引起之立體規則性，尤佳為表現為立體規則性高之間規。如此鏈段中，較佳為，聚烯烴鏈段 $[S_1]$ 係由以 DSC 測定之熔點(Tm)所引起之吸熱波峰為50°C以上、較佳為60~200°C、更佳為70~180°C、尤佳為100~180°C之結晶性聚烯烴殘基。

具備如此性質之結晶性聚烯烴係聚乙烯或表現出高立體規則性之聚烯烴。於聚乙烯中，較佳為碳數為3以上之

α -烯烴成分的共聚合量為 0~10 mol%，更佳為 0~7 mol%。於高結晶性·高立體規則性聚烯烴中，較佳為碳數為 4 以上之 α -烯烴的共聚合量為 0~10 mol%之高立體規則性丙烯聚合物，較佳為碳數為 4 以上之 α -烯烴的共聚合量為 0~7 mol%之高立體規則性丙烯聚合物，更佳為高立體規則性丙烯均聚物。

成為聚烯烴鏈段[S₁]之前驅物的聚烯烴[S₁"]之製造於先前公知之烯烴聚合觸媒之存在下進行。作為先前公知之烯烴聚合用觸媒，可列舉 TiCl₃系觸媒、MgCl₂負載型 TiCl₄系觸媒、鉻系觸媒、二茂金屬系觸媒、後茂金屬系觸媒等，較佳為使用 MgCl₂負載型 TiCl₄系觸媒或者二茂金屬系觸媒製造。

鹵素改質聚烯烴[S₁']可藉由使用上述聚烯烴[S₁"]、公知之鹵化劑之鹵化方法而製造。作為鹵化劑，可列舉上述鹵素改質聚烯烴(a')之製造方法中所例示之化合物。再者，於與鹵化劑之反應中，為促進反應可視需要添加以過氧化苯甲醯基、過氧化二第三丁基、過氧化十二醯基、過氧化乙醯基、過氧化二異丙基二碳酸酯、氫過氧化異丙苯、氫過氧化第三丁基、過氧化二異丙苯基、偶氮雙異丁腈、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、偶氮雙環己烷甲腈、偶氮雙異丁酸二甲酯自由基等為代表之引發劑。如此獲得之鹵素改質聚烯烴[S₁']的鹵素含有率通常為 0.01~70 重量%，較佳為 0.02~50 重量%，更佳為 0.05~30 重量%。再者，存在於鹵素改質聚烯烴[S₁']中之鹵原子含量，例如

可以元素分析或離子層析法等方法測定。又，存在於鹵素改質聚烯烴[S₁']中之碳-碳雙鍵含量，例如可以紅外分光法或核磁共振法(NMR)等方法測定。進而，存在於碳-碳雙鍵之烯丙基位的鹵原子，例如可以 NMR 確認及定量。作為確認存在於烯丙基位之鹵原子的具體例，例如，於將溴化聚丙烯之重氫鄰二氯苯用作溶劑之質子 NMR 中，基於碳-碳雙鍵之信號通常於 δ 4.5~6.0 ppm 之範圍內觀察到，溴原子所鍵結之烯丙基位的亞甲基及次甲基通常於 δ 3.5~4.5 ppm 處觀察到。於將溴原子導入至除烯丙基位以外之亞甲基及次甲基的情況之信號位置通常為 δ 3.0~3.5 ppm，因此可易於識別溴原子是否存在於烯丙基位。除此以外，例如亦可藉由使用質子-質子二次元 NMR(HH-COSY)，而確認基於上述碳-碳雙鍵之信號、與溴原子所鍵結之亞甲基及次甲基之信號的相互關係。

如此獲得之鹵素改質聚烯烴[S₁']具有：於聚合物主鏈末端連接自以上述通式(I)~(III)所表示之構成單位中選擇之至少一個構成單位的結構、及/或於聚合物主鏈中插入自以上述通式(IV)~(VII)所表示之構成單位中選擇之至少一個構成單位的結構。

於鹵素改質聚烯烴[S₁']中，可藉由將存在於碳-碳雙鍵之 α 位的碳-鹵鍵、或者於一個碳原子上加成複數個鹵原子之結構用作引發劑結構，使含雜元素之聚合性單體聚合，而導入極性聚合物鏈段[S₂]。就流動性及接著性能之觀點而言，平均鹵原子導入條數，較佳為 0.3~10 條，更

佳為 0.5~8 條，更佳為 0.7~5 條。

聚合物每 1 條鏈之平均鹵素導入數 N 以下述方式求出。將由 GPC 求出之數量平均分子量設為 M_n ，將由 $^1\text{H-NMR}$ 求出之導入單體平均分子量設為 $F_w(\text{ave})$ ，將鹵素基相對於總單體鏈單位之莫耳含量設為 $n(\text{mol}\%)$ 時，以下式求出聚合物每 1 條鏈之平均鹵素導入數 $N(\text{條}/\text{鏈})$ 。

$$N = n \times M_n / [F_w(\text{ave}) \times 100]$$

◆ 極性聚合物鏈段 [S_2]

所謂構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之極性聚合物鏈段 [S_2]，係指自自由基聚合性單體中選擇之 1 種以上單體的均聚物或共聚物。作為本發明中使用之自由基聚合性單體，具體可列舉與上述嵌段(b)之說明中所例示之自由基聚合性單體相同者。該等有機化合物可單獨或者組合 2 種以上使用。

作為極性聚合物鏈段 [S_2]，較佳為可使用將自(甲基)丙烯酸及其衍生物、(甲基)丙烯腈、苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯醯胺及其衍生物、順丁烯二酸及其衍生物、順丁烯二醯亞胺及其衍生物、乙烯酯類、共軛二烯類、含鹵素之烯烴類中選擇之一種或二種以上單體(共)聚合而獲得之聚合物，更佳為可使用將自(甲基)丙烯酸及其衍生物、(甲基)丙烯腈、苯乙烯及其衍生物中選擇之 1 種或 2 種以上單體(共)聚合而獲得之聚合物，更佳為可使用(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸之均聚物及共聚物。

於本發明中，烯烴系嵌段聚合物(A2₁)中之極性聚合物鏈段[S₂]較佳為數量平均分子量為 1,000~500,000，更佳為 3,000~300,000。分子量高於該範圍時，流動性降低，成形性惡化。低於該範圍時，接著性能降低。

於本發明之積層構造體中，就使層(L1)與層(L2)之接著力提高，使可塑劑保持性良好之觀點而言，或者就對層(L2)中烯烴系嵌段聚合物(A2)以外之成分的溶解性·分散性變得良好之理由而言，烯烴系嵌段聚合物(A2₁)中之極性聚合物鏈段[S₂]較佳為，溶解度參數為 18~25(J/m)之範圍、較佳為 18~24(J/m)之範圍、更佳為 18.2~22(J/m)之範圍、更佳為 18.4~20(J/m)之範圍的含雜元素之聚合性單體之聚合物。

極性聚合物鏈段[S₂]之溶解度參數可根據構成極性聚合物鏈段[S₂]之共聚物組成而計算。再者，於本發明中，溶解度參數係將極性聚合物鏈段[S₂]之組成輸入至 Million Zillion Software, Inc. 製造之 CHEOPS Ver. 4.0 中而計算出。

於樹脂組成物(C)中，可藉由以 ¹H-NMR 分析室溫不溶於氯仿之成分，而計算出極性聚合物鏈段[S₂]之組成。

烯烴系嵌段聚合物(A2)中之極性聚合物鏈段[S₂]含有自異氰酸酯基、羧基、醯胺基、羥基、酸酐基、環氧基、呋唑啉基、順丁烯二醯亞胺基、胺基、亞胺基及醚基所組成之族群中選擇之至少 1 種自由基聚合性單體，就接著力之觀點而言較佳。

烯烴系嵌段聚合物(A2₁)中之極性聚合物鏈段[S₂]，就接著力之觀點而言，以示差掃描熱析儀(DSC)測定之玻璃轉移溫度(T_g)較佳為 25°C 以下，更佳為 -60~25°C，更佳為 -50~20°C。

作為含有羧基之自由基聚合性單體，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、四氫鄰苯二甲酸、亞甲基丁二酸、甲基順丁烯二酸、丁烯酸、異丁烯酸、降萸烯二甲酸、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5,6-二甲酸等，作為含羧基之自由基聚合性單體衍生物，可列舉該等之酸酐及該等之醯鹵、醯胺、醯亞胺、酯等衍生物。具體可列舉：順丁烯二醯氯、順丁烯二醯亞胺、順丁烯二酸酐、亞甲基丁二酸酐、甲基順丁烯二酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5,6-二甲酸酐、順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯、亞甲基丁二酸二甲酯、甲基順丁烯二酸二乙酯、四氫鄰苯二甲酸二甲酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5,6-二甲酸二甲酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸胺基丙酯等。

作為含有羥基之自由基聚合性單體，可列舉：(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基-丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥基丙酯、單(甲基)丙烯酸甘油酯、季戊四醇單(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單(甲

基)丙烯酸酯、四羥甲基乙烷單(甲基)丙烯酸酯、丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-(6-羥基己醯氧基)乙酯等(甲基)丙烯酸酯，10-十一烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、2-甲醇降萜烯、羥基苯乙烯、羥基乙基乙烯醚、羥基丁基乙烯醚、N-羥甲基丙烯醯胺、2-(甲基)丙烯醯氧基乙酸磷酸酯、甘油單烯丙醚、烯丙醇、烯丙氧基乙醇、2-丁烯-1,4-二醇、甘油單醇等。

作為含有自呔啉基、順丁烯二醯亞胺基、胺基、亞胺基中選擇之至少1種基團之自由基聚合性單體，例如可列舉具有乙烯性雙鍵及胺基的含胺基之乙烯性不飽和化合物，作為含胺基之乙烯性不飽和化合物，具體可列舉：(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸丙基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯、甲基丙烯酸苯基胺基乙酯、甲基丙烯酸環己基胺基乙酯等丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯系衍生物類，N-乙基二乙基胺、N-乙醯基乙基胺等乙基胺系衍生物類，丙烯胺、甲基丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺等丙烯胺系衍生物，丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺等丙烯醯胺系衍生物，對胺基苯乙烯等胺基苯乙烯類，6-胺基己基丁二醯亞胺、2-胺基乙基丁二醯亞胺等。

含有環氧基之自由基聚合性單體，係於1分子中具有至少1個以上可聚合之不飽和鍵及環氧基的單體，作為如此含有環氧基之自由基聚合性單體，具體可列舉：丙烯酸環

氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、順丁烯二酸之單及二環氧丙酯、反丁烯二酸之單及二環氧丙酯、丁烯酸之單及二環氧丙酯、四氫鄰苯二甲酸之單及二環氧丙酯、亞甲基丁二酸之單及環氧丙酯、丁烯三甲酸之單及二環氧丙酯、甲基順丁烯二酸之單及二環氧丙酯、內順-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酸(耐地酸™)之單及二環氧丙酯、內順-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基-2,3-二甲酸(甲基耐地酸™)之單及二環氧丙酯、烯丙基丁二酸之單及環氧丙酯等二羧酸單及烷基環氧丙酯(於單環氧丙酯之情況, 烷基之碳原子數為1~12), 對苯乙烯羧酸之烷基環氧丙酯、烯丙基環氧丙醚、2-甲基烯丙基環氧丙醚、苯乙烯-對環氧丙醚、3,4-環氧基-1-丁烯、3,4-環氧基-3-甲基-1-丁烯、3,4-環氧基-1-戊烯、3,4-環氧基-3-甲基-1-戊烯、5,6-環氧基-1-己烯、一氧化乙烯基環己烯等。

烯烴系嵌段聚合物(A₂I₁), 可藉由以上述鹵素改質聚烯烴[S_i']為大分子引發劑, 使自上述自由基聚合性單體中選擇之一種以上單體進行自由基共聚合而製造。自由基共聚合方法並無特別限定, 通常較佳為使用原子轉移自由基共聚合法。再者, 所謂本發明之大分子引發劑, 係指具有原子轉移自由基聚合之引發能的聚合物, 表示分子鏈中具有可成為原子轉移自由基聚合之引發點的部位之聚合物。

所謂本發明之原子轉移自由基聚合, 係活性自由基聚合之一, 係將有機鹵化物或磺醯鹵化合物作為引發劑, 將以過渡金屬為中心金屬之金屬錯合物作為觸媒, 使自由基聚

合性單體進行自由基聚合之方法。(例如 Matyjaszewski 等人, Chem. Rev., 101, 2921 (2001)、W096/30421 號公報、W097/18247 號公報、W098/01480 號公報、W098/40415 號公報、W000/156795 號公報等中揭示有相關資訊)。作為所使用之引發劑,例如可列舉有機鹵化物或磺醯鹵化合物,存在於碳-碳雙鍵或碳-氧雙鍵之 α 位的碳-鹵鍵、或者於一個碳原子上加成複數個鹵素之結構尤其適合作為引發劑結構。於鹵素改質聚烯烴[Si']中,可將存在於碳-碳雙鍵之 α 位的碳-鹵鍵、或者於一個碳原子上加成複數個鹵原子之結構用作引發劑結構。

以鹵素改質聚烯烴[Si']為大分子引發劑之烯烴系嵌段聚合物(A2₁)之製造方法,基本上係於上述改質聚烯烴[Si']之存在下,將以過渡金屬為中心金屬之金屬錯合物作為聚合觸媒,使自由基聚合性單體進行原子轉移自由基聚合者。

作為用作聚合觸媒之過渡金屬錯合物並無特別限定,較佳為以週期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、或第 11 族元素為中心金屬之金屬錯合物。作為更佳者,可列舉 0 價銅、1 價銅、2 價鈉、2 價鐵或 2 價鎳之錯合物。其中,較佳為銅之錯合物。若具體例示 1 價銅化合物,則為氯化亞銅、溴化亞銅、碘化亞銅、氰化亞銅、氧化亞銅、過氯酸亞銅等。於使用銅化合物之情況,為提高觸媒活性,而添加 2,2'-聯吡啶或其衍生物、1,10-啡啉或其衍生物、或者四甲基乙二胺、五甲基二乙三胺或六甲基三(2-

胺基乙基)胺等多元胺等作為配位子。又，2價氯化鈦之三(三苯基膦)錯合物($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)亦適合作為觸媒。於將鈦化合物用作觸媒之情況，添加鋁醇鹽類作為活化劑。進而，2價鐵之雙(三苯基膦)錯合物($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)、2價鎳之雙(三苯基膦)錯合物($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、以及2價鎳之雙(三丁基膦)錯合物($\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$)亦適合作為觸媒。

原子轉移自由基聚合方法並無特別限定，可應用塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合、塊狀·懸浮聚合等。作為可用於自由基聚合之溶劑，若為不阻礙反應者，則可使用任一種，例如，作為具體例，可列舉：苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷等脂肪族烴系溶劑，如環己烷、甲基環己烷及十氫萘之脂環式烴系溶劑，氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳及四氯乙烯等氯化烴系溶劑，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇及第三丁醇等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯及苯二甲酸二甲酯等酯系溶劑，如甲醚、乙醚、正戊醚、四氫呋喃及二氧化苯甲醚之醚系溶劑等。又，亦可以水為溶劑，進行懸浮聚合、乳化聚合。該等溶劑可單獨或者亦可混合2種以上使用。又，藉由使用該等溶劑，較佳為反應液成為均勻相，亦可為不均勻之複數種相。

反應溫度若為自由基聚合反應進行之溫度，則可為任意，因所需之聚合物之聚合度、所使用之自由基聚合引發劑及溶劑種類及量而不同，通常為 $-100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 。較佳

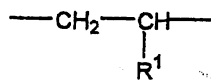
為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。反應可視情況而於減壓、常壓或加壓中任一種下實施。上述聚合反應較佳為於氮氣或氬氣等惰性氣體環境下進行。

以上述方法生成之烯烴系嵌段聚合物(A2₁)，藉由使用將用於聚合之溶劑或未反應之單體蒸餾除去或者以非溶劑再沈澱等公知方法而分離。進而，可藉由使用索式萃取裝置，以丙酮或 THF 等極性溶劑處理所獲得之聚合物，而除去副生之自由基均聚物。

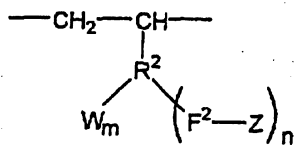
[烯烴系嵌段聚合物(A2₂)]

於以上述示意式(ii)所表示之烯烴系嵌段聚合物(A2₂)中，聚烯烴鏈段[S₁]及極性聚合物鏈段[S₂]之構成成分，分別與上述烯烴系嵌段聚合物(A2₁)中之[S₁]及[S₂]相同。示意式(II)中之Q之態樣、以及由[S₁]、[S₂]及Q構成之烯烴系嵌段聚合物(A2₂)的代表性製造方法，可無限制使用由本申請人提出申請、現已公開之日本專利特開2004-131620號公報中所揭示之方法。代表性而言，烯烴系嵌段聚合物(A2₂)含有以下述通式[C-1]所表示之構成單位、以下述通式[C-2]所表示之構成單位以及以下述通式[C-3]所表示之構成單位中選擇之至少一種構成單位。

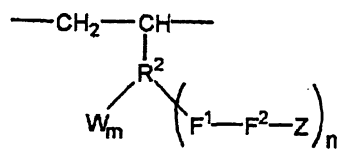
[化 14]



[C-1]



[C-2]



[C-3]

通式 [C-1] 中之 R¹ 表示氫原子或碳原子數為 1~18 之直鏈狀或分枝狀脂肪族烴基，通式 [C-2] 及通式 [C-3] 中之 R² 表示碳原子數為 1~18 之直鏈或分枝狀脂肪族或芳香族烴基，通式 [C-3] 中之 F¹ 表示雜原子或含雜原子之基團，通式 [C-2] 及通式 [C-3] 中之 F² 表示含不飽和基之基團，Z 表示藉由自由基聚合而獲得之聚合物鏈段，W 表示自醇性羥基、酚性羥基、羧酸基、羧酸酯基、酸酐基、胺基、環氧基、矽烷氧基及巰基中選擇之基團，n 為 1~3 之整數，m 為 0、1 或 2，n 為 2 或 3 時，Z 可相互相同亦可不同，m 為 2 時，W 可相互相同亦可不同，W 亦可以環狀結構鍵結於 R¹ 之相同或不同原子上。

再者，烯烴系嵌段聚合物 (A₂) 於僅由上述 [C-2] 構成之假想情況，骨架 [C-2] 中之主鏈部分 (-CH₂-CH-) 相當於上述所表示之示意式 (ii) 中之 [S₁]，骨架 [C-2] 中之 Z 相當於上述示意式 (ii) 中之 [S₂]，其他剩餘部分 (-R²(W_m)-F²-) 相當於上述示意式中之 Q。

烯烴系嵌段聚合物 (A₂) 中之聚烯烴鏈段 [S₁] 之數量平均分子量及極性聚合物鏈段 [S₂] 之數量平均分子量，與烯

烴系嵌段聚合物(A₂₁)中之相同，分別為 1,000 ~ 1,000,000 之範圍、及 1,000~500,000 之範圍。

又，烯烴系嵌段聚合物(A₂₂)之平均側鏈數，若為每嵌段(a)一分子鏈之嵌段(b)通常為 0.5~5 個，較佳為 0.5~3 個，更佳為 0.7~2 個，則提供流動性及接著性能優異之樹脂組成物。

以上，對烯烴系嵌段聚合物(A₂₁)及(A₂₂)加以詳細說明。

於將上述烯烴系嵌段聚合物(A₂)、較佳為烯烴系嵌段聚合物(A₂₁)及/或烯烴系嵌段聚合物(A₂₂)用於層(L₂)之情況，烯烴系嵌段聚合物(A₂)中之極性聚合物鏈段[S₂]之比例，[S₂]/([S₁]+[S₂])(重量%)較佳為 1%~60%，更佳為 2~30%，尤佳為 3~15%。若極性聚合物鏈段[S₂]之比例在該範圍內，則層(L₂)中對烯烴系嵌段聚合物(A₂)之溶解性提高，對層(L₃)之溶解性·反應性高，因此層(L₂)與層(L₃)之接著強度提高。

構成本發明之積層構造體的層(L₂)，係含有上述烯烴系嵌段聚合物(A₂)、較佳為烯烴系嵌段聚合物(A₂₁)及/或烯烴系嵌段聚合物(A₂₂)而成之層。通常以烯烴系嵌段聚合物(A₂)為必需構成成分，由自與上述聚烯烴鏈段[S₁]同質之聚烯烴[R]、以及與上述極性聚合物鏈段[S₂]同質之極性聚合物[Q]中選擇之 1 種以上構成。再者，於本發明中所謂「同質」，係指將具有聚烯烴鏈段[S₁]中與極性聚合物鏈段[S₂]鍵結之碳原子、或者極性聚合物鏈段[S₂]中與聚烯烴鏈段[S₁]鍵結之碳原子經氫原子取代之化學結

構，分別定義為聚烯烴或者極性聚合物。然而於本發明中，作為上述聚烯烴[R]，不僅與極性聚合物鏈段[S₂]鍵結之碳原子經氫原子取代之化學結構的聚烯烴，分子量變動者或 α -烯烴導入率不同之聚烯烴亦為[R]之對象，可無限制使用上述例示作為構成層(L1)之烯烴系聚合物的烯烴系聚合物。另一方面，作為極性聚合物[Q]，不僅與聚烯烴鏈段[S₁]鍵結之碳原子經氫原子取代之化學結構的極性聚烯烴，分子量變動者、極性單體之導入率不同者亦均為[Q]之對象。

層(L2)中之(A2)、[Q]及[R]之合計中所占之烯烴系嵌段聚合物(A2)之重量比例通常為1~100重量%，較佳為1~50重量%，更佳為1~30重量%。

再者，於層(L2)含有烯烴系嵌段聚合物(A2)及上述極性聚合物[Q]，不含上述聚烯烴[R]之情況，藉由滿足 $[Q]/[S_2]$ (重量比)即將成分[Q]重量除以成分(A2)中之極性聚合物鏈段[S₂]重量而得之值未滿0.5，較佳為未滿0.4，更佳為未滿0.3之要件，而表現與層(L2)及層(L3)之強力接著力。

又，本發明之層(L2)並非排除所有除(A2)、[Q]及[R]以外之構成成分共存者。亦可於不損及本發明之目的之範圍內添加除(A2)、[Q]及[R]以外之樹脂或添加劑。於構成層(L2)之樹脂組成物中，添加樹脂類作為除(A2)、[Q]及[R]以外之構成成分的情況，添加至(A2)、[Q]及[R]之合計達到層(L2)之1~100重量%，較佳為50~100重量%，

更佳為 70~100 重量%。又，作為添加於層(L2)之添加劑成分，為滑石、矽土、雲母、黏土、玻璃纖維等無機填充劑，染顏料、抗氧化劑、加工穩定劑、耐候劑、熱穩定劑、光穩定劑、成核劑、潤滑劑、脫模劑、阻燃劑、抗靜電劑、著色劑、紫外線吸收劑等。

構成層(L2)之樹脂組成物之製造方法可採用先前公知之方法。例如，可藉由將各成分一併或逐次以亨舍爾混合機、V-摻合機、帶摻合機、轉筒摻合機等混合之方法，或者以如此方法混合而獲得之混合物，進而以單軸擠出機、雙軸擠出機、混練機、班布裏混合機等熔融混練後，進行造粒或者將所獲得之樹脂塊粉碎而獲得。

[層(L3)]

層(L3)係含有自極性乙烯系塑膠、芳香族乙烯系聚合物、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層。於本發明中，於層(L3)由極性乙烯系塑膠或芳香族乙烯系聚合物構成之情況，於與層(L2)之層間表現優異之接著性能。

作為用於層(L3)中之極性乙烯系塑膠，具體可例示：丙烯酸系聚合物、氯化乙烯系聚合物、偏二氯乙烯系聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物等。

所謂用於層(L3)中之芳香族乙烯系聚合物，係指使含有芳香族乙烯型單體為成分之單體聚合而獲得之聚合物。作為芳香族乙烯型單體之例，可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙

烯、對甲基苯乙烯。作為芳香族乙烯系聚合物之例，不僅可例示芳香族乙烯基均聚物，並且可例示：丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物等含有各種橡膠質聚合物之芳香族乙烯系聚合物，苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸酯共聚物等。

作為用於層(L3)中之聚酯，若為聚合物主鏈中具有酯鍵且可加熱熔融者，則並無特別限定。作為可於本發明中使用之聚酯，例如可列舉：由二羧酸成分與二醇成分反應而獲得之聚酯、將內酯開環聚合而獲得之聚酯(聚內酯)、將羥基羧酸或其酯形成衍生物縮聚而獲得之聚酯等，可使用該等聚酯之一種或二種以上。其中，於本發明中，較佳為使用實質上由二羧酸成分與二醇成分所形成之聚酯。作為聚酯原料即上述二羧酸成分之具體例，可列舉：對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二甲酸、雙(對羧基苯基)甲烷、蒽二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、5-磺基間苯二甲酸鈉等芳香族二羧酸，戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸，環己烷二甲酸等脂環式二羧酸，順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸等不飽和脂肪族二羧酸，四溴鄰苯二甲酸等含鹵素之二羧酸，以及該等之酯形成性衍生物等。

又，作為聚酯之原料即上述二醇成分之具體例，可列舉：乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二

醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等脂肪族二醇，環己烷二甲醇、環己二醇等脂環式二醇，二乙二醇及自聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚丁二醇等分子量為6,000以下之聚烷二醇等中衍生之二醇等。

又，聚酯可視需要具有少量例如自甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、偏苯三甲酸、苯均四酸等三官能以上之化合物中衍生之結構單位的1種或2種以上。

作為用於層(L3)中之聚碳酸酯，可列舉實質上使二羥基化合物與二氯化羰、碳酸二酯或者鹵甲酸酯反應而獲得之聚碳酸酯。此時，作為原料二羥基化合物，例如可列舉：2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(以下有時稱為「雙酚A」)、四甲基雙酚A、四溴雙酚A、雙(4-羥基苯基)-對二異丙基苯、對苯二酚、間苯二酚、4,4'-二羥基苯基等芳香族二羥基化合物，該等中較佳為雙酚A。又，聚碳酸酯可視需要含有自三官能以上之聚羥基化合物中衍生之結構單位的1種或2種以上。

作為用於層(L3)中之聚醯胺，若為聚合物主鏈具有醯胺鍵且可加熱熔融者，則並無特別限定。作為本發明中可使用之聚醯胺，例如可列舉將三員環以上之內醯胺開環聚合而獲得之聚醯胺(聚內醯胺)、由 ω -胺基酸之縮聚而獲得之聚醯胺、由二元酸與二胺之縮聚而獲得之聚醯胺等，可使用該等聚醯胺之1種或2種以上。

作為聚醯胺之原料即上述內醯胺之具體例，可列舉 ϵ -

己內醯胺、庚內醯胺、辛內醯胺、十二內醯胺、 α -吡咯啉酮等。又，作為聚醯胺之原料即上述 ω -胺基酸之具體例，可列舉6-胺基己酸、7-胺基庚酸、9-胺基壬酸、11-胺基十一酸等。作為上述二元酸之具體例，可列舉：丙二酸、二甲基丙二酸、丁二酸、3,3-二乙基丁二酸、戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、己二酸、癸二酸、辛二酸等脂肪族二羧酸，1,3-環戊烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸等脂環式二羧酸，對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,4-苯二氧基二乙酸、1,3-苯二氧基二乙酸、聯苯二甲酸、4,4'-氧二苯甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸、二苯基砜-4,4'-二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸等芳香族二羧酸等。又，作為上述二胺之具體例，可列舉：乙二胺、丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺等脂肪族二胺，環己二胺、甲基環己二胺、異佛爾酮二胺等脂環式二胺，對苯二胺、間苯二胺、苯二甲胺、二甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基醚等芳香族二胺。

作為用於層(L3)中之丙烯酸系聚合物，可列舉以自(甲基)丙烯酸酯衍生之結構單位為主而成之丙烯酸系聚合物。此時，丙烯酸系聚合物中自(甲基)丙烯酸酯衍生之結構單位的比例較佳為50重量%以上，更佳為80重量%以上。作為構成丙烯酸系聚合物之(甲基)丙烯酸酯，例如可

列舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸之烷基酯，丙烯酸系聚合物可具有自該等(甲基)丙烯酸酯之 1 種或 2 種以上中衍生之結構單位。又，丙烯酸系聚合物可視需要具有自除(甲基)丙烯酸酯以外之不飽和單體衍生之結構單位的 1 種或 2 種以上。例如甲基丙烯酸系樹脂較佳為以 50 重量%以下之比例具有自(甲基)丙烯腈等氯化乙烯系單體中衍生之結構單位，又，較佳為以 10 重量%以下之比例具有自苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯等芳香族乙烯化合物衍生之結構單位等。

作為用於層(L3)中之氯化乙烯系聚合物，較佳為使用氯化乙烯均聚物、以 70 重量%以上之比例具有來自氯化乙烯之結構單位的氯化乙烯與其他共聚合性單體之共聚物以及該等氯化物之 1 種或 2 種以上。於氯化乙烯系聚合物為氯化乙烯共聚物之情況，較佳為使用氯化乙烯與乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、溴化乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、順丁烯二醯亞胺等共聚合性單體之 1 種或 2 種以上的共聚物。氯化乙烯系聚合物之聚合度並無特別限定，一般而言較佳為使用聚合度為 100~10,000 者，更佳為使用 500~6,000 者。

作為用於聚合物層(L3)中之偏二氯乙烯系聚合物，較佳為使用以 50 重量%以上之比例具有來自偏二氯乙烯之結

構單位的熱可塑性聚合物，更佳為使用以 70 重量%以上之比例具有來自偏二氯乙烯之結構單位的熱可塑性聚合物。於偏二氯乙烯系聚合物為偏二氯乙烯與其他單體之共聚物的情況，較佳為使用偏二氯乙烯與氯化乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯以及丙烯酸等其他不飽和單體之 1 種或 2 種以上之共聚物。偏二氯乙烯系聚合物之聚合度並無特別限定，一般而言較佳為使用聚合度為 100~10,000 者，更佳為使用 500~5,000 者。

作為用於層(L3)中之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物，較佳為使用乙烯含量為 20~60 莫耳%、較佳為 25~60 莫耳%且皂化度為 95%以上者。又，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物就成形性方面而言，根據 ASTM D-1238-65T 測定之熔融指數較佳為 0.1~25 g/10 min(於 190°C、2.16 kg 荷重下測定)，更佳為 0.3~20 g/10 min。

作為用於層(L3)中之工程塑膠之代表例，為聚縮醛(POM)、聚苯醚(含改質聚苯醚)、聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚、聚芳酯(U 聚合物)、聚醯胺醯亞胺、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醯亞胺(PI)、液晶聚酯等超級工程塑膠等。

所謂用於層(L3)中之來自生物之聚合物，係指由來自所謂植物及動物之生物的原料即「生質」製造之來自生物的聚合物，其代表例可列舉：聚-3-羥基丁酸(PHB)、聚乳酸、聚羥乙酸、聚己內酯、聚羥基丁酸酯、或者該等之聚合物，作為澱粉、纖維素、蟹及蝦之甲殼等成分的幾丁質·聚殼

糖，洋麻，天然橡膠等。

所謂用於層(L3)中之天然製或人工纖維，可列舉玻璃纖維、碳纖維、金屬纖維、芳香族聚醯胺纖維、環狀聚醯胺纖維、氧化鋁纖維、碳化矽纖維、硼纖維、玄武岩纖維等。

所謂用於層(L3)中之金屬，代表性可列舉對鋁、鐵、鎂、鈦及該等之合金等，實施熱接著性之表面處理的金屬材料。

[積層構造體]

於本發明之積層構造體中，各層厚度並無特別限定，可視構成各層之聚合物或材料之種類、積層構造體之整體層數、積層構造體之用途等進行調節，一般而言將聚合物層(L1)之厚度設為 $10 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ ，將聚合物層(L2)之厚度設為 $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ ，將聚合物層(L3)之厚度設為 $10 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ ，就積層構造體製造之容易性、層間接著力等方面而言較佳。

又，本發明之積層構造體中之整體層數並無特別限定，只要為至少一部分具有以層(L1)/層(L2)/層(L3)之順序積層之結構的積層構造體，則可為任意。又，本發明之積層構造體可僅由層(L1)、層(L2)及層(L3)三層形成，或者亦可具有該等三種層，及含有除構成層(L1)~層(L3)之材料以外之其他材料的層之1種或2種以上。

作為本發明之積層構造體之例，可列舉：由層(L1)/層(L2)/層(L3)構成之3層結構物、由層(L3)/層(L1)/層(L2)/層(L3)構成之4層結構物、由層(L1)/層(L2)/層

(L3)/層(L2)/層(L1)構成之 5 層結構物、由層(L3)/層(L2)/層(L1)/層(L2)/層(L3)構成之 5 層結構物、由層(L3)/層(L1)/層(L2)/層(L3)/層(L2)/層(L1)/層(L3)構成之 7 層結構物等。

作為本發明之積層構造體的製造法，例如可列舉以下方法等：

(1)至少使用層(L1)用聚合物、層(L2)用聚合物以及層(L3)用聚合物或材料，將該等熔融共擠出成形為薄膜狀、薄片狀、板狀，與各個層擠出成形之同時使其積層，以製造積層構造體之方法；

(2)預先製造構成層(L1)之薄膜、薄片、板等，及/或預先製造構成層(L3)之薄膜、薄片、板等成形品，一面熔融擠出成形聚合物層(L2)，又，於層(L1)及層(L3)中一個並非預先成形者之情況，一面將其亦熔融擠出成形，與預先製造之層(L1)用成形品及/或層(L3)用成形品積層使其一體化，以製造積層構造體之方法；

(3)預先製造構成層(L1)之薄膜、薄片、板等成形品，以及構成層(L3)之薄膜、薄片、板等成形品，進而將層(L2)用聚合物亦預先成形為薄膜或薄片狀，將層(L2)用薄膜或薄片夾於層(L1)用成形品與層(L3)用成形品之間，於加熱下使層(L2)用薄膜或薄片熔融，使層(L1)與層(L3)經由層(L2)接著一體化，以製造積層構造體之方法；

(4)至少使用層(L1)用聚合物、層(L2)用聚合物及層(L3)用聚合物或材料，將 3 種聚合物或材料錯開射出時機而射

出於模具內，藉此製造積層成形體之方法。

於上述(1)~(4)方法中之任一情況，因層(L1)與層(L3)經由熔融之層(L2)接著，接著劑層不含有機溶劑，故並不產生由有機溶劑造成之自然環境破壞、操作環境惡化、溶劑回收等問題或費工夫，可獲得作為目標之積層構造體。其中，上述(1)之共擠出成形方法，步驟數少，生產性高，並且層(L1)、層(L2)及層(C)間之接著強度高，可獲得無層間剝離之積層構造體，因此較佳。

於以共擠出成形法製造本發明之積層構造體的情況，視積層構造體之層數等，例如可將3台以上擠出機連接於1個模頭，將複數種聚合物於模頭之內側或外側積層一體化而製造。作為此時之模頭，可使用T型模頭、環狀模頭等，擠出機及模頭之形狀或結構等並無特別限定。

本發明之積層構造體可視構成其之層(L1)、層(L2)、層(L3)之性質等而用於各種用途，例如可用於：食品或醫療用藥劑之包裝材料，衣料用包裝材料，其他製品用包裝材料，如壁紙或化妝板等建材用，電氣絕緣用膜，黏著薄膜或磁帶用基材，遮罩薄膜，農業用膜，桌布、雨衣、傘、窗簾、外罩類等雜貨用，與金屬板或其他材料之積層用等各種用途。

(產業上之可利用性)

本發明之積層構造體因層間之接著強度極高且難以產生層間之剝離，故可有效用於食品或醫療用藥劑之包裝材料、衣料用包裝材料、其他製品用包裝材料、如壁紙或化

妝板等之建材用、電氣絕緣用膜、黏著薄膜或磁帶用基材、遮罩薄膜、農業用膜、桌布、雨衣、傘、窗簾、外罩類等雜貨用、與金屬板或其他材料之積層用等各種用途。

(實施例)

以下，基於實施例來進一步具體說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。

於以下實施例中，以如下方式測定·評價各物性。於實施例及比較例中，將各種評價中所使用之試驗法表示如下。

(1)MFR

根據 ASTM D1238(230°C、荷重 2.16 kg)測定 MFR。其中，MFR₁₉₀ 係以溫度 190°C、荷重 2.16 kg 之條件測定之 MFR。

(2)拉伸試驗

拉伸試驗係根據 ASTM D638，將自厚度為 1 mm 之壓片衝壓之啞鈴型試驗片，以 23°C、跨距間隔 30 mm、拉伸速度 30 mm/min 進行試驗。其中，實施例 17~27 以拉伸速度 5 mm/min 進行。

(3)抗彎強度

根據 ASTM D790，以下述條件測定抗彎強度。

<測定條件>

試驗片：12.7 mm(寬度)×3.2 mm(厚度)×127 mm(長度)

撓曲速度：5 mm/min

撓曲跨距：100 mm

試驗片之厚度：1/8 吋

(4) 艾氏衝擊強度 (IZ)

根據 ASTM D256，以下述條件測定艾氏衝擊強度 (IZ)。

< 試驗條件 >

溫度：23°C

試驗片：12.7 mm(寬度)×3.2 mm(厚度)×64 mm(長度)

凹口以機械加工製作。

(5) 剝離

成形體之層剝離狀態根據 ASTM-1 試驗片之閘極部附近之 Sellotape(註冊商標)剝離試驗(3次)評價。

判斷標準：

○ … 無剝離

△ … 部分剝離

× … 整體剝離

又，使用以下樹脂作為聚烯烴、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、乙烯系聚合物、聚苯醚等。

[聚烯烴]

聚烯烴(A1-1)：

Prime Polymer 公司製造之結晶性聚丙烯均聚物，MFR = 13 g/10 min、熔點 = 165°C

聚烯烴(A1-2)：

Prime Polymer 公司製造之結晶性聚丙烯均聚物，MFR = 3 g/10 min、熔點 = 163°C、mmmm = 98.0%

聚烯烴(A1-3)：

三井化學股份有限公司製造之 Tafmer A4050(商品名)
乙烯·1-丁烯無規共聚物， $MFR_{190} = 6 \text{ g}/10 \text{ min}$

聚烯烴(A1-4)：

三井化學股份有限公司製造之 Tafmer A0550(商品名)
乙烯·1-丁烯無規共聚物，密度 $860 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、 $MFR_{190} = 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$

聚烯烴(A1-5)：

Prime Polymer 製造之均聚丙烯 J106G， $MFR = 15 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、
拉伸彈性率 1500 MPa、拉伸斷裂應變 100%

[聚碳酸酯樹脂]

聚碳酸酯(B1-1)：

帝人化成股份有限公司製造之 Panlite L1225Y(商品名)，
 $MVR = 11 \text{ cm}^3/10 \text{ min}(300^\circ\text{C}、荷重 1.2 \text{ kg})$

聚碳酸酯(B1-2)：

帝人化成股份有限公司製造之 Panlite AD5503(商品名)，
 $MVR = 54 \text{ cm}^3/10 \text{ min}(300^\circ\text{C}、荷重 1.2 \text{ kg})$

聚碳酸酯(B1-3)：

帝人化成股份有限公司製造之 Panlite L1225L(商品名)，
 $MVR = 18 \text{ cm}^3/10 \text{ min}(300^\circ\text{C}、荷重 1.2 \text{ kg})$

[丙烯酸系樹脂]

丙烯酸系樹脂(B2-1)：

住友化學股份有限公司製造之 Sumipex MHF(商品名)

[乙烯系聚合物]

乙烯系聚合物(B3-1)：

日本 A&L 股份有限公司製造之丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物(商品名)Santac GA101, 熔融體積率(ISO1133、220°C、10 kg 荷重)=26、撓曲彈性率(ISO178、23°C)=2600 MPa

乙烯系聚合物(B3-2):

日本 A&L 股份有限公司製造之丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物(商品名)Santac SXD220、熔融體積率(ISO1133、220°C、10 kg 荷重)=90、撓曲彈性率(ISO178、23°C)=2650 MPa

乙烯系聚合物(B3-3):

日本聚苯乙烯股份有限公司製造之通用聚苯乙烯(商品名)日本 polysty G430

乙烯系聚合物(B3-4):

日本 A&L 股份有限公司製造之丙烯腈·苯乙烯共聚物(商品名)Litac 100PCF、熔融體積率(ISO1133、220°C、10 kg 荷重)=18、撓曲彈性率(ISO178、23°C)=3600 MPa
[聚苯醚]

聚苯醚(B4-1):

日本 GE Plastics 股份有限公司製造之 Noryl 115(商品名)

聚苯醚(B4-2):

日本 GE Plastics 股份有限公司製造之 Noryl 646(商品名)

[其他樹脂]

A3400 :

日本油脂股份有限公司製造之 Modiper A3400(商品名)
聚丙烯-聚(苯乙烯·丙烯腈共聚物)嵌段聚合物

A3100 :

日本油脂股份有限公司製造之 Modiper A3100(商品名)
聚丙烯-聚苯乙烯嵌段聚合物

H1041 :

旭化成化學股份有限公司製造之 Tuftec H1041(商品名)
聚苯乙烯-聚(乙烯·丁烯)-聚苯乙烯嵌段聚合物

H1043 :

旭化成化學股份有限公司製造之 Tuftec H1043(商品名)
聚苯乙烯-聚(乙烯·丁烯)-聚苯乙烯嵌段聚合物

[製造例 1]

(鹵化聚丙烯之合成)

將 170 g 根據日本專利特開 2002-145944 號公報所述之實施例中記載之方法而合成之丙烯/10-十一烯-1-醇共聚物 ($M_w = 106,000$ 、 $M_n = 56,000$ 、共聚單體含量 0.12 mol%)，加入至經除氣、氮氣置換之 2 L 玻璃製反應器中，分別添加 1700 ml 己烷、9.2 ml 之 2-溴異丁醯溴，於 60 °C 下加熱攪拌 2 小時。反應後，將所獲得之漿料過濾後，減壓乾燥而獲得 169.5 g 白色固體狀聚合物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析，可知為 OH 基之 94% 經 2-溴異丁酸基改質之聚丙烯。

根據聚丙烯之數量平均分子量、共聚單體含量、以及 2-溴異丁酸基之改質比例計算出之聚丙烯每一分子鏈之

2-溴異丁酸基數為 1.5 unit。

[製造例 2]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，加入 100 g 上述製造例 1 中所獲得之鹵化聚丙烯及 786 ml 苯乙烯(St)、194 ml 丙烯腈(AN)，於 25°C 下攪拌。於該漿料中添加 246 mg 溴化銅(I)、0.72 ml 之 PMDETA，於 90°C 下進行 2 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後，減壓乾燥聚合物而獲得 161.3 g 固體狀聚合物。取 5.16 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 5.07 g 聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-1))。根據萃取後樣品之 $^1\text{H-NMR}$ 分析，PP/St/AN 之組成比為 63/26/11(wt%)。

根據組成比計算之構成嵌段聚合物(A2-1)之嵌段(b)的 St/AN 共聚物之溶解度參數為 21.9。根據組成比、聚丙烯之數量平均分子量、以及聚丙烯每一分子鏈之 2-溴異丁酸基數計算出之嵌段(b)分子量為 21,800。

[製造例 3]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，加入 100 g 上述製造例 1 中所獲得之鹵化聚丙烯及 800 ml 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、200 ml 甲苯，於 25°C 下攪拌。於該漿料中添加 98 mg 溴化銅(I)、0.29 ml 之 PMDETA，於

80°C 下進行 30 分鐘聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後減壓乾燥而獲得 158.7 g 固體狀聚合物。取 4.98 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 4.95 g 聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-2))。根據萃取後樣品的 $^1\text{H-NMR}$ 分析，PP/PMMA 之組成比為 64/36(wt%)。

根據組成比計算出之構成嵌段聚合物(A2-2)之嵌段(b)的 PMMA 之溶解度參數為 19.1。根據組成比、聚丙烯之數量平均分子量、以及聚丙烯每一分子鏈之 2-溴異丁酸基數計算出之嵌段(b)分子量為 21,000。

[製造例 4]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，添加 100 g 上述製造例 1 中所獲得之鹵化聚丙烯及 873 ml 苯乙烯(St)、80 ml 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯(HEMA)、200 ml 甲苯，於 25°C 下攪拌。於該漿料中添加 246 mg 溴化銅(I)、0.72 ml 之 PMDETA，於 90°C 下進行 2 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後減壓乾燥而獲得 173 g 固體狀聚合物。取 5.10 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 4.98 g 聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-3))。根據萃取後樣品之 $^1\text{H-NMR}$ 分析，PP/St/HEMA 之組成比為 59/37/4(wt%)。

根據組成比計算出之構成嵌段聚合物(A2-3)之嵌段(b)

的 St/AN 共聚物之溶解度參數為 23.1。根據組成比、聚丙烯之數量平均分子量、以及聚丙烯每一分子鏈之 2-溴異丁酸基數計算出之嵌段(b)分子量為 26,000。

[製造例 5]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，添加 100 g 上述製造例 1 中所獲得之鹵化聚丙烯及 720 ml 苯乙烯(St)、280 ml 丙烯腈(AN)、60 ml 甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)、200 ml 甲苯，於 25°C 下攪拌。於該漿料中添加 246 mg 溴化銅(I)、0.72 ml 之 PMDETA，於 90°C 下進行 2 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後減壓乾燥而獲得 232.6 g 固體狀聚合物。取 5.03 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 4.88 g 聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-4))。根據萃取後樣品之 ¹H-NMR 分析，PP/St/AN/GMA 之組成比為 45/31/21/3(wt%)。

根據組成比計算出之構成嵌段聚合物(A2-4)之嵌段(b)的 AS/GMA 共聚物之溶解度參數為 22.2。根據組成比、聚丙烯之數量平均分子量、以及聚丙烯每一分子鏈之 2-溴異丁酸基數計算出之嵌段(b)分子量為 45,000。

[製造例 6]

(鹵化聚丙烯之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，加入 150 g 聚丙烯(Prime Polymer 公司製造之 J139P)及 1500

ml 氯苯，於 110°C 下加熱攪拌 2 小時。其後，添加 5 g 之 N-溴丁二醯亞胺，於 110°C 下以漿料狀態反應 2 小時。將反應液注入至 3 L 丙酮中，將析出之聚合物減壓乾燥而獲得 147 g 白色粉末狀改質聚丙烯。根據離子層析法分析，所獲得之聚合物中所含之溴原子含量為 0.34 wt%。又，以 GPC 測定該聚合物之分子量(PP 換算)，結果為 $M_w = 98,300$ 、 $M_n = 25,600$ 。

根據聚丙烯之分子量及溴原子之含量計算出之聚丙烯每一分子鏈之溴原子接枝數為 1.09 unit。

[製造例 7]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，添加 100 g 上述製造例 6 中所獲得之鹵素改質聚丙烯及 778 ml 之 St、192 ml 之 AN，於 25°C 下攪拌。於該漿料中添加 1033 mg 溴化銅(I)、3.01 ml 之 PMDETA，於 85°C 下進行 4 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後，減壓乾燥聚合物而獲得 143.1 g 固體狀聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-5))。根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析，PP/St/AN 之組成比為 70/21/9(wt%)。

根據組成比計算出之構成嵌段聚合物(A2-5)之嵌段(b)的 St/AN 共聚物之溶解度參數為 21.8。根據組成比、聚丙烯之數量平均分子量、以及聚丙烯每一分子鏈之溴原子接枝數計算出之嵌段(b)之分子量為 10,200。

將上述製造例之聚合物組成、自由基聚合鏈段之溶解度

參數、鏈段分子量等歸納表示於表 1 中。

[表 1]

表 1

嵌段聚合物		製造例 2 A2-1	製造例 3 A2-2	製造例 4 A2-3	製造例 5 A2-4	製造例 7 A2-5	A3100	A3400	H1041
鹵化 PP 製造例		1				6			
接枝聚合製造例		2	3	4	5	7			
鹵化 PP-Mw	$\times 10^4$ g/mol	10.6	同左	同左	同左	9.8			
鹵化 PP-Mn	$\times 10^4$ g/mol	5.6	同左	同左	同左	2.6			
分枝根數	unit/chain	1.5	同左	同左	同左	1.08			
單體加入									
St	ml	786		873	720	786			
AN	ml	194			280	194			
PMMA	ml		800						
HEMA	ml			80					
GMA	ml				60				
聚合物組成									
聚烯烴	wt%	63	64	59	45	70	70	70	70
St	wt%	26		37	31	21	21	30	30
AN	wt%	11			21	9	9		
PMMA	wt%		36						
HEMA	wt%			4					
GMA	wt%				3				
嵌段(b)									
溶解度參數	$(J/cm^3)^{1/2}$	21.9	19.1	23.1	22.2	21.9	21.9	18.7	18.7
分子量(Mn)	$\times 10^4$ g/mol	2.2	2.1	2.6	4.5	1.0			

[製造例 8]

(鹵化聚丙烯之合成)

將根據日本專利特開 2002-145944 號公報之實施例中所述之方法製造之丙烯/10-十一烯-1-醇共聚物，加入至玻璃製反應器中，添加己烷使其為漿料狀態，以使聚合物濃度達 100 g/L。相對於存在於聚合物中之羥基量，添加 5 倍當量之 2-溴異丁醯溴，升溫至 60°C，加熱攪拌 3 小時。將反應液以 20°C/h 之冷卻速度冷卻至 20°C，過濾分離聚合物。將聚合物再次加入至丙酮中，攪拌 10 分鐘，

藉此進行固液清洗後再次濾取。使所獲得之白色聚合物於 50°C、10 Torr 之減壓條件下乾燥 10 小時。高溫 GPC 分析之結果為，聚丙烯換算重量平均分子量 $M_w = 106,000$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n = 56,400$ ，根據 DSC 之測定結果，熔點為 154°C，根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析，導入有來自 2-溴異丁醯溴之溴的末端之平均導入根數為 1.9 根/鏈。 $^1\text{H-NMR}$ 之結果為其係羥基之 94% 經 2-溴異丁酸基改質之鹵化聚丙烯。

(嵌段聚合物之合成)

將鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加以苯乙烯 (St) 及丙烯腈 (AN) 分別達 4.9 M、2.1 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 93 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅 (I) : N, N, N', N'', N''-五甲基二乙三胺 (以下略記為「PMDETA」) 之 1 : 2 (mol 比) 之甲苯溶液，以使達 2 當量溴化銅 (I)，進行加溫·攪拌。於 105°C 下聚合 2.5 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物 (以下，記為嵌段聚合物 (A2-6))。

[製造例 9]

(鹵化聚丙烯之合成)

將根據日本專利特開 2002-145944 號公報之實施例中所述之方法製造之丙烯/10-十一烯-1-醇共聚物，加入至玻璃製反應器中，添加己烷使其為漿料狀態，以使聚合物

濃度達 100 g/L。相對於存在於聚合物中之羥基量，添加 5 倍當量之 2-溴異丁醯溴，升溫至 60°C，加熱攪拌 3 小時。將反應液以 20°C/h 之冷卻速度冷卻至 20°C，過濾分離聚合物。將聚合物再次加入至丙酮中，攪拌 10 分鐘，藉此進行固液清洗後，再次濾取。使所獲得之白色聚合物於 50°C、10 Torr 之減壓條件下乾燥 10 小時。高溫 GPC 分析之結果為，聚丙烯換算重量平均分子量 $M_w = 82,800$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n = 41,300$ ，根據 DSC 之測定結果，熔點為 154°C，根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析，導入有來自 2-溴異丁醯溴之溴的末端之平均導入根數為 1.3 根/鏈。 $^1\text{H-NMR}$ 之結果為其係羥基之 97% 經 2-溴異丁酸基改質之鹵化聚丙烯。

(嵌段聚合物之合成)

將所獲得之鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加苯乙烯型單體以使聚合物濃度達 189 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比) 之甲苯溶液，以使達 1.5 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 100°C 下聚合 5 小時後，以冰浴冷卻，使聚合物析出後過濾，以甲醇清洗。藉由將所獲得之聚合物於減壓下(10 Torr)、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-7))。

[製造例 10]

(嵌段聚合物之合成)

將以製造例 8 中所述之方法合成之鹵化聚丙烯加入至

玻璃製聚合器中，添加以丙烯酸正丁酯(nBA)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)分別達 1.1 M、0.1 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 30 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 3.5 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 105°C 下聚合 9 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色嵌段聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-8))。

[製造例 11]

(嵌段聚合物之合成)

將以製造例 8 中所述之方法合成之鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加以苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)以及甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)分別達 4.6 M、2.0 M、0.7 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 86 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 1.5 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 80°C 下聚合 1.5 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-9))。

[製造例 12]

(嵌段聚合物之合成)

將以製造例 8 中所述之方法合成之鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加以丙烯酸正丁酯(nBA)及甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)分別達 3.0 M、0.30 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 93 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 2 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 75°C 下聚合 1 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-10))。

[製造例 13]

(嵌段聚合物之合成)

將以製造例 8 中所述之方法合成之鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加以苯乙烯(St)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)分別達 5.9 M、0.6 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 87 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作、其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 2.0 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 80°C 下聚合 6.0 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，作為嵌段聚合物(A2-11))。

[製造例 14]

(嵌段聚合物之合成)

將以製造例 8 中所述之方法合成之鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加以苯乙烯(St)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)分別達 5.9 M、1.2 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 87 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 2.0 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 80°C 下聚合 4.5 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-12))。

[製造例 15]

(嵌段聚合物之合成)

將以製造例 8 中所述之方法合成之鹵化聚丙烯加入至玻璃製聚合器中，添加以苯乙烯(St)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)分別達 5.9 M、1.8M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 87 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I)：PMDETA 為 1：2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 2.0 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 80°C 下聚合 3.0 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物混合液，以甲醇清洗濾紙上之聚合物。藉由將所獲得之聚合物於減壓下、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-13))。將各種單體之組成及自由基聚合鏈段之溶解度參數及鏈段分子

量歸納於表 2 中。

將上述製造例 8~15 之聚合物組成、自由基聚合鏈段之溶解度參數、鏈段分子量等歸納表示於表 2 中。

[製造例 16]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 2 L 之玻璃製反應器中，添加 100 g 上述製造例 1 中所獲得之鹵化聚丙烯及 547 ml 苯乙烯(St)，於 25°C 下攪拌。於該漿料中添加 246 mg 溴化銅(I)、及 0.72 ml 之 PMDETA，於 105°C 下進行 5 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後，減壓乾燥聚合物而獲得 132.7 g 固體狀聚合物。取 5.16 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 5.07 g 聚合物。根據萃取後樣品之 $^1\text{H-NMR}$ 分析，PP/St 之組成比為 76/24(wt 比)。

根據組成比計算出之構成嵌段聚合物(A2-14)之嵌段(b)的 St 聚合物之溶解度參數為 18.7。根據組成比、聚丙烯之數量平均分子量、以及聚丙烯每一分子鏈之 2-溴異丁酸基數計算出之嵌段(b)之分子量為 11,700。

[實施例 1]

將 66.7 重量份聚丙烯(A1-1)、4.8 重量份製造例 2 中製造之嵌段聚合物(A2-1)、28.5 重量份聚碳酸酯(B1-1)以雙軸擠出機熔融混練，製備顆粒狀聚烯烴樹脂組成物。使用所獲得之聚烯烴樹脂組成物，測定室溫不溶於氯仿之分量。又，以射出成形機(IS55，東芝機械股份有限公司製造)將 ASTM 試驗片成形。將熔融混練條件及射出成形條件表示於下述，將室溫不溶於氯仿之成分中所含之

來自嵌段(b)的成分之含量(以下，作為嵌段(b)含量)以及成形品之物性表示於表 3 中。

< 熔融混練條件 >

同向雙軸混練機：產品編號 KZW15-30HG，Technovel 股份有限公司製造

混練溫度：240℃

螺桿轉速：200 rpm

< 射出成形條件 >

射出成形機：產品編號 IS55，東芝機械股份有限公司製造

料缸溫度：240℃

模具溫度：60℃

[實施例 2~14]

除將聚烯烴、烯烴系嵌段聚合物以及聚碳酸酯樹脂之種類及量、熔融混練時之混練溫度及射出成形時之料缸溫度變更為如表 3 或 4 所述以外，以與實施例 1 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將不溶於氯仿之分量及成形品之物性表示於表 3、4 中。

[比較例 1~4]

除將聚烯烴以及聚碳酸酯樹脂之種類及量、熔融混練時之混練溫度及射出成形時之料缸溫度變更為如表 4 所述，且不使用烯烴系嵌段聚合物以外，以與實施例 1 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將嵌段(b)含量及成形品之物性表示於表 4 中。

[比較例 5~7]

除將聚烯烴以及聚碳酸酯樹脂之種類及量、熔融混練時之混練溫度及射出成形時之料缸溫度變更為如表 4 所述，且以表 4 所述之量使用表 4 所述之烯烴系嵌段聚合物來代替上述製造例中製造之烯烴系嵌段聚合物以外，以與實施例 1 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將嵌段(b)含量及成形品之物性表示於表 4 中。

[實施例 15]

將 28.5 重量份聚丙烯(A1-1)、4.8 重量份製造例 2 中製造之嵌段聚合物(A2-1)、66.7 重量份聚碳酸酯(B1-1)，以雙軸擠出機熔融混練，製備顆粒狀聚烯烴樹脂組成物。使用所獲得之聚烯烴樹脂組成物，以射出成形機(IS55，東芝機械股份有限公司製造)將 ASTM 試驗片成形。將機械加工有凹口之艾氏試驗片於室溫下、於丙酮或二甲苯溶劑中浸漬 48 小時，測定浸漬前後之艾氏衝擊強度。將混練溫度、成形溫度、及測定結果表示於表 5 中。取浸漬後與浸漬前之艾氏衝擊強度比率作為保持率。保持率越接近於 100%，表示越接近浸漬前之物性，耐溶劑性越優異。

[比較例 8~9]

除將聚烯烴以及聚碳酸酯樹脂之量、熔融混練時之混練溫度及射出成形時之料缸溫度變更為如表 5 所述，且不使用上述製造例 2 中製造之烯烴系嵌段聚合物(A2-1)以外，以與實施例 15 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。以與

實施例 15 相同之方式測定溶劑浸漬前後之艾氏衝擊強度。將測定結果表示於表 5 中。

[表 3]

表 3

	實施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
聚烯煙(A1-1)	66.7	47.6	28.5	58.3	58.3	58.3	58.3	58.3	58.3		
聚烯煙(A1-2)										59.7	58.3
聚烯煙(A1-3)				12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.7	12.5
嵌段聚合物(A2-1)	4.8	4.8	4.8	4.2	4.2	4.2				2.2	4.2
嵌段聚合物(A2-2)							4.2				
嵌段聚合物(A2-3)								4.2			
嵌段聚合物(A2-4)									4.2		
嵌段聚合物(A2-5)											
聚碳酸酯(BI-1)	28.5	47.6	66.7	25			25	25	25	25.4	25
聚碳酸酯(BI-2)					25						
聚碳酸酯(BI-3)						25					
A3400											
A3100											
H1041											
混練設定溫度	240	240	260	240	240	240	240	240	240	240	240
成形滾筒溫度	240	240	260	240	240	240	240	240	240	240	240
MFR(230°C、2.16 kgf)	10.5	8.8	5.8	8.1	9.7	9.2	7.6	6.6	5.7	3.4	3.9
IZ衝擊強度	52	85	195	122	93	121	115	101	108	160	171
撓曲彈性率	2,166	2,189	2,194	1,746	1,741	1,722	1,746	1,648	1,680	1,584	1,645
抗彎強度	67	72	76	51	53	52	50	50	50	49	50
拉伸斷裂強度	43	43	45	35	31	34	35	35	35	40	41
延伸率	19	9	5	195	145	190	214	191	155	185	198
剝離	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
嵌段(b)含量	2.6	3.7	6.5	2.2	2.3	2.2	2.5	2.0	2.6	1.1	2.3

[表 4]

表 4

	實施例							比較例						
	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7	4	5	6	7
聚烯烴(A1-1)														
聚烯烴(A1-2)	56.1	52.0	58.3	70	50	30	60.9	58.3	58.3	58.3				
聚烯烴(A1-3)	12.0	11.1	12.5				13	12.5	12.5	12.5				
嵌段聚合物(A2-1)	8.0	14.8												
嵌段聚合物(A2-2)														
嵌段聚合物(A2-3)														
嵌段聚合物(A2-4)														
嵌段聚合物(A2-5)			4.2											
聚碳酸酯(BI-1)	23.9	22.1	25	30	50	70	26.1	25	25	25				
聚碳酸酯(BI-2)														
聚碳酸酯(BI-3)														
A3400								4.2						
A3100												4.2		
H1041													4.2	
混練設定溫度	240	240	240	240	240	260	240	240	240	240				
成形滾筒溫度	240	240	240	240	240	260	240	240	240	240				
MFR(230°C、2.16 kgf)	4.0	4.6	3.5	12.2	9.9	5.8	10.4	11.5	9.8	8.6				
IZ衝擊強度	161	147	231	36	36	100	56	47	40	147				
撓曲彈性率	1,716	1,756	1,537	2,082	2,028	2,057	1,689	1,671	1,662	1,413				
抗彎強度	53	54	50	65	66	68	51	52	51	42				
拉伸斷裂強度	42	40	42	40	40	39	31	32	32	30				
延伸率	199	195	193	8	5	3	59	7	9	179				
剝離	○	○	○	×	×	×	×	△	△	△				
嵌段(b)含量	5.5	9.5	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.7	0.0				

[表 5]

表 5

		實施例 15	比較例 8	比較例 9
聚烯烴(A1-1)	wt%	28.5	30	
嵌段聚合物(A2-1)	wt%	4.8		
聚碳酸酯(B1-1)	wt%	66.7	70	100
混練設定溫度	°C	260	260	270
成形滾筒溫度	°C	260	260	270
IZ 衝擊強度				
溶劑浸漬前	J/m	195	100	980.57
丙酮 48 hr 浸漬後	J/m	192	145	39
保持率		98%	145%	4%
二甲苯 48 hr 浸漬後	J/m	185	165	181
保持率		95%	165%	18%

[實施例 16]

將 210 重量份聚丙烯(A1-1)、45 重量份聚丙烯(A1-3)、15 重量份製造例 3 中製造之嵌段聚合物(A2-2)、90 重量份丙烯酸系樹脂(B2-1)，以雙軸擠出機熔融混練，製備顆粒狀聚烯烴樹脂組成物。使用所獲得之聚烯烴樹脂組成物，測定室溫不溶於氯仿之分量。又，以射出成形機(IS55，東芝機械股份有限公司製造)將 ASTM 試驗片成形。熔融混練條件及射出成形條件與實施例 1 相同。將室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分之含量(以下，記為嵌段(b)含量)以及成形品之物性表示於表 6 中。

[比較例 10]

除不使用嵌段聚合物(A2-2)以外，以與實施例 16 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將嵌段(b)含量及成形品之物性表示於表 6 中。

[表 6]

表 6

		實施例 16	比較例 10
聚烯烴(A1-1)	重量份	210	210
聚烯烴(A1-3)	重量份	90	90
嵌段聚合物(A2-2)	重量份	15	
丙烯酸系樹脂(B2-1)	重量份	45	45
MFR(230°C、2.16 kgf)	g/10 min	5.87	7.52
嵌段(b)含量	wt%	1.2	—
拉伸彈性率	MPa	1,425	1,587
拉伸斷裂強度	MPa	30.1	33
延伸率	%	38.5	9.5
撓曲彈性率	MPa	1,729.3	1,855.8
抗彎強度	MPa	47.5	51.3
IZ 衝擊強度	J/m	68.81	47.95

[實施例 17]

將 66.7 重量份聚丙烯(A1-1)、4.8 重量份製造例 8 中製造之嵌段聚合物(A2-6)、28.5 重量份乙烯系聚合物(B3-1)，以雙軸擠出機熔融混練，製備顆粒狀聚烯烴樹脂組成物。使用所獲得之聚烯烴樹脂組成物，測定室溫不溶於氯仿之分量。進而將所獲得之聚烯烴樹脂組成物以 80°C 之減壓乾燥機乾燥一晚，以射出成形機將 ASTM 試驗片成形。將熔融混練條件及射出成形條件表示於下述，將成形品之物性表示於表 7 中。

< 熔融混練條件 >

同向雙軸混練機：產品編號 KZW15-30HG，Technovel 股份有限公司製造

混練溫度：200°C

螺桿轉速：200 rpm

< 射出成形條件 >

射出成形機：產品編號 IS55，東芝機械股份有限公司
製造

料缸溫度：200°C

模具溫度：30°C

[實施例 18~27]

除變更聚烯烴、嵌段聚合物及乙烯系聚合物之種類及量以外，以與實施例 17 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將成形品之物性表示於表 7、8 中。

[比較例 11~19]

除變更聚烯烴以及乙烯系聚合物之種類及量，使用共聚物 H1043、A3400、A3100，且不使用嵌段聚合物以外，以與實施例 17 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將成形品之物性表示於表 7、8 中。

觀察表 7 可明瞭：藉由添加嵌段聚合物，而於並不降低樹脂組成物之剛性的情況下提高衝擊強度及延伸率。若添加共聚物 H1043，則衝擊強度及延伸率提高，但剛性降低。又，觀察表 8 可明瞭：藉由添加嵌段聚合物，而於並不降低樹脂組成物之剛性的情況下提高延伸率。

[表 7]

表 7

		實施例 17	實施例 18	實施例 19	比較例 11	比較例 12	實施例 20	實施例 21	實施例 22	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
聚烯烴	A1-1	wt%	66.7	66.7	70	61	57	57	57	61	57	57	57
	A1-4	wt%		13		13	13	13	13	13	13	13	13
聚合物	B3-1	wt%	28.5	28.5	30	26							
	B3-2	wt%					26	26	26	26	26	26	26
	B3-3	wt%											
	B3-4	wt%											
嵌段聚合物		A2-6	A2-7	A2-6			A2-8	A2-9	A2-10				
共聚物(市售品)										H1043	A3400	A3100	
添加量		wt%	4.8	4.8	4		4	4	4		4	4	4
MFR	230°C 2.16 kgf	g/10 min	8.5	14.8	7.7	15.4	10.8	8.2	4.4	10.7	8.4	9.9	10.4
拉伸試驗	斷裂強度	MPa	44	43	35	39	33	35	33	34	33	33	33
	斷裂伸度		18	10	221	4	11	192	42	32	254	34	41
撓曲試驗	撓曲強度	MPa	69	67	52	61	50	51	48	49	48	50	50
	撓曲彈性率	MPa	2,268	2,168	1,805	2,169	1,753	1,742	1,663	1,744	1,525	1,717	1,724
IZ 衝擊強度	23°C	J/m	30	28	59	37	35	65	53	38	50	38	36

[表 8]

表 8

			實施例 23	實施例 24	實施例 25	比較例 17	實施例 26	實施例 27	比較例 18	比較例 19
聚烯烴	A1-1	wt%	58.3	58.3	58.3	60.9	66.7	58.3	70	60.9
	A1-4	wt%	12.5	12.5	12.5	13		12.5		13
聚合物	B3-1	wt%								
	B3-2	wt%								
	B3-3	wt%	25	25	25	26.1				
	B3-4	wt%					28.5	25	30	26.1
嵌段聚合物		A2-11	A2-12	A2-13		A2-6	A2-6			
共聚物(市售品)										
添加量		wt%	4.2	4.2	4.2		4.8	4.2		
MFR	230°C 2.16 kgf	g/10 min	18.2	13.2	13.7	13.3	8.1	6.4	17.0	11.7
拉伸試驗	斷裂強度	MPa	35	34	34	34	48	39	37	36
	斷裂伸度		229	55	80	17	24	27	23	4
撓曲試驗	撓曲強度	MPa	53	53	52	52	77	59	68	57
	撓曲彈性率	MPa	1,755	1,767	1,744	1,751	2,535	1,990	2,497	1,954

[實施例 28]

將 70 重量份聚丙烯(A1-1)、5 重量份製造例 16 中製造之嵌段聚合物(A2-14)、30 重量份聚苯醚(B4-1)，以雙軸擠出機熔融混練，製備顆粒狀聚烯烴樹脂組成物。使用所獲得之聚烯烴樹脂組成物，測定室溫不溶於氯仿之分量。又，以射出成形機(IS55，東芝機械股份有限公司製造)將 ASTM 試驗片成形。熔融混練條件及射出成形條件與實施例 1 相同。將室溫不溶於氯仿之成分中所含之來自嵌段(b)的成分之含量、 C_{insol}/C_{sol} 比及成形品之物性表示於表 9 中。

[實施例 29~36]

除將聚烯烴、烯烴系嵌段聚合物以及聚苯醚之種類及量、熔融混練時之混練溫度及射出成形時之料缸溫度變更

為如表 9 所述以外，以與實施例 28 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將嵌段(b)含量、 C_{insol}/C_{sol} 比及成形品之物性表示於表 9 中。

[比較例 20~26]

除將聚烯烴以及聚苯醚之種類及量、熔融混練時之混練溫度以及射出成形時之料缸溫度變更為如表 9 所述，且不使用烯烴系嵌段聚合物以外，以與實施例 28 相同之方式將 ASTM 試驗片成形。將嵌段(b)含量、 C_{insol}/C_{sol} 比及成形品之物性表示於表 9 中。

[表 9]

表 9

	聚烯烴		聚苯醌		烯烴系嵌段聚合物		嵌段(b)含量	C _{insol} /C _{total}	拉伸斷裂伸度 %	拉伸斷裂強度 MPa	抗彎強度 MPa	IZ衝擊強度 J/m	剝離
	種類	重量份	種類	重量份	種類	重量份							
比較例 20	(A1-1)	70	(B4-1)	30					3	36	62	25	×
比較例 21	(A1-1)	50	(B4-1)	50					3	35	61	31	×
比較例 22	(A1-1)	30	(B4-1)	70					2	31	58	30	×
實施例 28	(A1-1)	70	(B4-1)	30	(A2-14)	5	1.3	58	6	40	63	50	○
實施例 29	(A1-1)	50	(B4-1)	50	(A2-14)	5	1.4	51	9	42	63	63	○
實施例 30	(A1-1)	30	(B4-1)	70	(A2-14)	5	1.5	48	8	45	64	99	○
比較例 23	(A1-1)	70	(B4-2)	30					4	25	46	20	×
比較例 24	(A1-1)	50	(B4-2)	50					2	33	63	24	×
比較例 25	(A1-1)	30	(B4-2)	70					3	42	76	80	×
實施例 31	(A1-1)	70	(B4-2)	30	(A2-14)	5	1.4	66	15	33	61	35	○
實施例 32	(A1-1)	50	(B4-2)	50	(A2-14)	5	1.5	50	17	35	65	40	○
實施例 33	(A1-1)	30	(B4-2)	70	(A2-14)	5	1.5	59	12	44	76	123	○
實施例 34	(A1-1)	70	(B4-2)	30	(A2-2)	5	1.1	78	8	26	47	41	○
比較例 26	(A1-1) (A1-3)	70 15	(B4-2)	30					39	22	37	21	×
實施例 35	(A1-1) (A1-3)	70 15	(B4-2)	30	(A2-2)	5	1.0	82	65	23	37	65	○
實施例 36	(A1-1) (A1-3)	70 15	(B4-2)	30	(A2-14)	5	1.3	61	80	30	47	145	○

[製造例 17]

(嵌段聚合物之合成)

將用於製造例 9 之鹵化聚丙烯(聚丙烯換算重量平均分子量 $M_w = 82,800$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n = 41,300$ 、溴平均導入根數為 1.3 根/鏈)加入至玻璃製聚合器中，添加苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯(以莫耳比為 7:3)之單體混合液，以使聚合物濃度達 189 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I): PMDETA 為 1:2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 3.0 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 100°C 下聚合 5 小時後，以冰浴冷卻，使聚合物析出後，進行過濾，以甲醇清洗。藉由將所獲得之聚合物於減壓下(10 Torr)、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-15))。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 18]

(嵌段聚合物之合成)

將製造例 12 中製造之鹵化聚丙烯(聚丙烯換算重量平均分子量 $M_w = 106,000$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n = 56,400$ 、溴平均導入根數為 1.9 根/鏈)加入至玻璃製聚合器中，添加以丙烯酸-2-乙基己酯(2-EHA)及甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)分別達 3.0 M、0.30 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 93 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅

(I) : PMDETA 為 1 : 2 (mol 比) 之甲苯溶液，以使達 2 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 75°C 下聚合 1 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物，以甲醇清洗。藉由將所獲得之聚合物於減壓下(10 Torr)、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-16))。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 19]

(嵌段聚合物之合成)

將製造例 12 中製造之鹵化聚丙烯(聚丙烯換算重量平均分子量 $M_w = 106,000$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n = 56,400$ 、溴平均導入根數為 1.9 根/鏈)加入至玻璃製聚合器中，添加以丙烯酸正丁酯(nBuA)、丙烯腈(AN)及甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)分別達 2.1 M、0.90 M、0.3 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 93 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I) : PMDETA 為 1 : 2 (mol 比) 之甲苯溶液，以使達 2 當量溴化銅(I)，進行加溫·攪拌。於 75°C 下聚合 6 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物，以甲醇清洗。藉由將所獲得之聚合物於減壓下(10 Torr)、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-17))。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 20]

(嵌段聚合物之合成)

將製造例 12 中製造之鹵化聚丙烯(聚丙烯換算重量平

均分子量 $M_w = 106,000$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n = 56,400$ 、溴平均導入根數為 1.9 根/鏈)加入至玻璃製聚合器中，添加以甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)達 3.0 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 93 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙烯之鹵素含量添加溴化銅(I):PMDETA 為 1:2 (mol 比)之甲苯溶液，以使達 2 當量溴化銅(I)，進行加溫攪拌。於 75°C 下聚合 20 分鐘後，以冰浴冷卻，過濾聚合物，以甲醇清洗。藉由將所獲得之聚合物於減壓下(10 Torr)、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-18))。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 21]

(嵌段聚合物之合成)

將聚丙烯(Prime Polymer 公司製造之 S119)加入至玻璃製反應器中，以使聚合物濃度達 100 g/L，添加氯苯於 120°C 下加熱攪拌 2 小時。其後，相對於 100 重量份聚丙烯添加 2.5 重量份之 N-溴丁二醯亞胺，於 100°C 下以溶液狀態反應 2 小時。將反應液注入至 4 L 丙酮中，過濾所析出之聚合物。藉由將聚合物再次加入至丙酮中，攪拌 10 分鐘，而進行固液清洗後，再次濾取，使其於 80°C、10 Torr 之減壓條件下乾燥 10 小時。根據離子層析法分析，所獲得之聚合物中所含之溴原子含量為 0.55 wt%。又，以 GPC(聚丙烯換算)測定該聚合物之分子量，結果為 $M_w = 101,000$ 、 $M_n = 43,000$ 、 $M_w/M_n = 2.35$ ，根據 DSC 之測定結果，熔點

為 153°C。將該鹵化聚丙稀加入至玻璃製聚合器中，添加以丙烯酸正丁酯 (nBA) 及甲基丙烯酸環氧丙酯 (GMA) 分別達 3.0 M、0.30 M 之方式製備之甲苯溶液，以使聚合物濃度達 93 g/L，進行利用氮起泡之脫氧操作。其後，相對於鹵化聚丙稀之鹵素含量添加溴化銅 (I) : PMDETA 為 1 : 2 (mol 比) 之甲苯溶液，以使達 2 當量溴化銅 (I)，進行加溫·攪拌。於 75°C 下聚合 1 小時後，以冰浴冷卻，過濾聚合物，以甲醇清洗。藉由將所獲得之聚合物於減壓下 (10 Torr)、80°C 下乾燥而獲得白色聚合物 (以下，記為嵌段聚合物 (A2-19))。將根據 ¹H-NMR 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[比較製造例 1]

(嵌段聚合物之合成)

於 100 重量份 Prime Polymer 公司製造之該均聚丙稀 F102W (MFR = 2 g/10 min、拉伸彈性率 1,600 MPa、拉伸斷裂應變 130%) 中，乾摻使 1 重量份順丁烯二酸酐 (和光純藥公司製造，以下有時略記為「MAH」)、0.5 重量份過氧化苯甲酸第三丁酯 (日本油脂公司製造，商品名 Perbutyl Z) 溶解於丙酮中之溶液。其後，使用雙軸混練機 (日本製鋼所製造，TEX-30)，以樹脂溫度 230°C、螺桿轉速 200 rpm、吐出量 100 g/min 擠出，獲得順丁烯二酸改質聚丙稀 (以下，記為改質聚合物 (P-1))。將所獲得之 MAH-PP 溶解於二甲苯中，使其於丙酮中再沈澱而精製，測定順丁烯二酸酐之接枝量，結果為 0.75 重量%，MFR

為 400 g/10 min。

[製造例 22]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 500 mL 之玻璃製反應器中，加入 15 g 上述製造例 8 中獲得之鹵化聚丙烯及 25.2 ml 丙烯酸丁酯 (nBuA)、10.3 ml 甲基丙烯酸環氧丙酯 (GMA)、217 mL 甲苯，於 25°C 下將溶液氮氣置換 (30 L/hr、0.5 小時)。於該漿料中添加 73 mg 溴化銅 (I)、0.21 ml 之 PMDETA，於 80°C 下聚合 4 小時。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後，減壓乾燥聚合物而獲得 19.9 g 固體狀聚合物 (以下，記為嵌段聚合物 (A2-20))。取 3.00 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 2.98 g 聚合物。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 23]

(嵌段聚合物之合成)

除將丙烯酸丁酯 (nBuA)、甲基丙烯酸環氧丙酯 (GMA)、甲苯之加入量分別設為 5.2 ml/11.6 ml/236 ml 以外，以與製造例 22 相同之方法進行聚合，獲得 16.9 g 聚合物 (以下，記為嵌段聚合物 (A2-21))。根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析，PP/P(nBuA-co-GMA) 之組成比 (重量比) 為 88/12 (wt%)。

[製造例 24]

(嵌段聚合物之合成)

除將加入單體設為 9.1 ml 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、5.0 ml 甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)，將甲苯之加入量設為 239 ml，將聚合時間設為 3.5 小時以外，以與製造例 22 相同之方法進行聚合，獲得 17.3 g 聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-22))。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 25]

(嵌段聚合物之合成)

除將加入單體設為 20.3 ml 苯乙烯(St)、10.3 ml 甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)，將甲苯加入量設為 222 ml，將聚合時間設為 3.5 小時以外，以與製造例 22 相同之方法進行聚合，獲得 16.1 g 聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-23))。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 26]

(鹵化聚丙烯之合成)

將根據日本專利特開 2002-145944 號公報之實施例中所述之方法製造之丙烯/10-十一烯-1-醇共聚物(聚丙烯換算重量平均分子量 $M_w=149,000$ 、聚丙烯換算數量平均分子量 $M_n=66,180$ 、熔點： 153.8°C 、羥基含量： 0.117 mmol/g)加入至玻璃製反應器中，添加己烷使其為漿料狀態，以使聚合物濃度達 100 g/L 。相對於存在於聚合物中之羥基量，添加 5 倍當量之 2-溴異丁醯溴，升溫至 60°C ，加熱攪拌 3 小時。將反應液以 20°C/h 之冷卻速度冷卻至

20°C，過濾分離聚合物。藉由將聚合物再次加入丙酮中，攪拌 10 分鐘，而進行固液清洗後再次濾取。使所獲得之白色聚合物於 50°C、10 Torr 之減壓條件下乾燥 10 小時。根據 DSC 之測定結果，熔點為 153.1°C，根據 ¹H-NMR 分析，導入有來自 2-溴異丁醯溴之溴的末端之平均導入根數為 7.5 根/鏈。將根據 ¹H-NMR 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 27]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 500 mL 之玻璃製反應器中，加入 15 g 上述製造例 26 中所獲得之鹵化聚丙烯及 12.1 ml 丙烯酸丁酯 (nBuA)、5.0 ml 甲基丙烯酸環氧丙酯 (GMA)、236 mL 甲苯，於 25°C 下將溶液氮氣置換 (30 L/hr、0.5 小時)。於該漿料中添加 73 mg 溴化銅 (I)、0.21 ml 之 PMDETA，於 80°C 下進行 4 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後，減壓乾燥聚合物而獲得 19.0 g 固體狀聚合物 (以下，記為嵌段聚合物 (A2-24))。取 3.00 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 2.94 g 聚合物。將根據 ¹H-NMR 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 28]

(嵌段聚合物之合成)

於經充分氮氣置換之內容積 500 mL 之玻璃製反應器

中，加入 30 g 上述製造例 8 中獲得之鹵化聚丙烯及 1.4 ml 苯乙烯(St)、1.2 g 順丁烯二酸酐(MAH)、265 mL 甲苯，於 25°C 下將溶液氮氣置換(30 L/hr、0.5 小時)。於該漿料中添加 143 mg 環戊二烯羰基鐵(II)二聚物，於 80°C 下進行 4 小時聚合。過濾反應液，將過濾器上之固體以甲醇清洗後，減壓乾燥聚合物而獲得 31.9 g 固體狀聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-26))。取 3.00 g 所獲得之聚合物，使用 150 ml 丙酮，於回流下進行 9 小時索式萃取。將萃取殘留物減壓乾燥而獲得 2.97 g 共聚物。將根據 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[製造例 29]

(嵌段聚合物之合成)

以下實施例中所使用之環氧基苯乙烯(間、對混合物)以 Polymer 40 (9), 2411 (1999)所述之方法合成。

將上述製造例 8 中獲得之鹵化聚丙烯以 60.0 g/L 之濃度，將丙烯酸正丁酯以 495 ml/L 之濃度，將環氧基苯乙烯(間、對混合物)以 210 ml/L 之濃度，將丙酮以 295 ml/L 之濃度加入附電容器之四口燒瓶中，使其氮起泡 30 分鐘後，另外添加經調整之 0.8 mol/L 之 PMDETA 及溴化亞銅之甲苯調整液，以使達 25 ml/L 之濃度，於 55°C 下使其反應 8 小時。濾取反應液，將所獲得之固體以丙酮清洗數次，於 60°C 下減壓乾燥，獲得目標之含環氧基之嵌段聚合物(以下，記為嵌段聚合物(A2-25))。將根據所獲得之嵌段聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 求出之聚合物組成分析結果歸納於表 10 中。

[表 10]

表 10

嵌段聚合物識別記號		製造例 9	製造例 17	製造例 12	製造例 18	製造例 19	製造例 20	製造例 21	製造例 22	製造例 23	製造例 24	製造例 25	製造例 27	製造例 28	製造例 29
原料： 鹵化PP	重量平均分子量 (Mw)	A2-7	A2-15	A2-10	A2-16	A2-17	A2-18	A2-19	A2-20	A2-21	A2-22	A2-23	A2-24	A2-26	A2-25
	數量平均分子量 (Mn)	82,800	41,300	106,000	106,000	106,000	106,000	101,000	106,000	56,400	106,000	106,000	151,000	106,000	106,000
[S ₁]組成	平均鹵素導入數	1.3	1.3	1.9	1.9	1.9	1.9	2.9	1.9	1.9	1.9	1.9	7.5	1.9	1.9
	聚烯烴鏈段	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
[S ₂]組成	St	54.6	30.6	0	0	0	0	0	0	0	0	4.8	0	0	3.1
	MMA	0	18.8	0	0	0	0	0	0	0	9.6	0	0	0	0
	nBuA	0	0	35.1	0	6.5	0	32.0	17.4	8.1	0	0	14.8	7.1	0
	2-EHA	0	0	0	34.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	AN	0	0	0	0	1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GMA	0	0	8.2	6.9	2.6	55.3	7.0	7.4	3.7	3.7	4.0	2.1	6.4	0
[S ₂]Tg	MAH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.9
	Est	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.6	0
	°C	98	n.d.	-32	-38	-18	n.d.	-33	-20	-21	n.d.	n.d.	-22	n.d.	n.d.
[S ₂]溶解度參數 (J/cm ³) ^{1/2}		18.7	18.9	18.4	18.4	19.2	18.6	18.4	18.6	18.6	19.1	18.8	18.6	18.6	20.2
	[S ₂]分子量(Mn)	37,100	30,100	22,700	21,300	3,400	36,700	9,000	9800	3700	4600	2200	2830	1700	1900

[實施例 37]

[1]將 50 重量份聚烯烴(A1-5)、30 重量份聚烯烴(A1-4)、以及 20 重量份上述製造例 9 中獲得之嵌段聚合物(A2-7)預備混合，使用 Technovel 股份有限公司製造之雙軸擠出機 KZW-15G 模頭徑 15 mm ϕ 、L/D=30 雙軸擠出機，於 200°C 之溫度下熔融混練後，擠出為繩股狀，切斷而製造顆粒。將該顆粒以 80°C 之減壓乾燥機加熱一晚，獲得聚烯烴(A1-4)與聚烯烴(A1-5)之聚合物組成物。

[2]使用將三台擠出機連接於 1 個模頭上之擠出成形裝置，於各個擠出機中供給 Prime Polymer 股份有限公司製造之無規聚丙烯(Grade F227D，MFR=7.0 g/10 min、拉伸彈性率 950 MPa、拉伸斷裂應變 200%以上)、上述[1]中獲得之聚合物組成物、以及三井化學股份有限公司製造之聚對苯二甲酸乙二酯(Grade J135)。設定擠出時之最高溫度，以使無規聚丙烯達 220°C、聚合物組成物達 230°C、聚對苯二甲酸乙二酯達 280°C，自擠出成形裝置之 T 型模頭(模頭徑為 40 mm ϕ)進行共擠出成形，以成為以無規聚丙烯(40 μ m)/聚合物組成物(40 μ m)/聚對苯二甲酸乙二酯(160 μ m)之順序積層之三層結構，製造含有(L1)層為無規聚丙烯層、(L2)層為含有嵌段聚合物之層、(L3)層為聚對苯二甲酸乙二酯之三層的積層構造體。

對上述[2]中所獲得之積層構造體，以剝離環境溫度 23°C、剝離速度 500 mm/min、剝離寬度 10 mm 之條件進行 T 型模頭剝離，求出(L2)層與(L3)層之界面接著強度。將其

結果表示於表 11 中。又，將剝離時之形態表示於表 11 中。

所謂樹脂斷裂，表示(L3)層破壞而剝離；所謂凝集剝離，表示(L2)層破壞而剝離；所謂剝離面粗糙，表示剝離時(L2)層殘留於(L3)層上而剝離；所謂良好，表示剝離時(L2)層並不殘留於(L3)層上，並不表現接著強度而剝離；所謂無法接著，表示進行剝離試驗前，於試料調整階段剝離。

[實施例 38~51]

除於實施例 37 中，變更為如表 11 所示之條件以外，以與實施例 37 相同之方式進行 T 型模頭剝離試驗。將結果表示於表 11 中。

[實施例 52]

[1]將 68 重量份聚烯烴(A1-5)、23 重量份聚烯烴(A1-4)、以及 9 重量份上述製造例 28 中獲得之嵌段聚合物(A2-25)預備混合，使用 Technovel 股份有限公司製造之雙軸擠出 KZW-15G 模頭徑 15 mm ϕ 、L/D=30 雙軸擠出機，於 200°C 之溫度下熔融混練後，擠出為繩股狀，切斷而製造顆粒。將該顆粒以 80°C 之減壓乾燥機加熱一晚，獲得聚烯烴(A1-4)與聚烯烴(A1-5)之聚合物組成物。

[2]使用將三台擠出機連接於 1 個模頭上之擠出成形裝置，於各個擠出機中供給 Prime Polymer 股份有限公司製造之無規聚丙烯(Grade F227D，MFR=7.0 g/10 min、拉伸彈性率 950 MPa、拉伸斷裂應變 200%以上)、上述[1]中獲得之聚合物組成物、以及 Kuraray 股份有限公司製造

之乙烯·乙烯醇共聚物(商品名 EvA1, Grade L101A)、設定擠出時之最高溫度,以使無規聚丙烯達 220°C,聚合物組成物達 230°C, 乙烯·乙烯醇共聚物達 220°C, 自擠出成形裝置之 T 型模頭(模頭徑為 40 mm ϕ)進行共擠出成形,以成為以無規聚丙烯(40 μ m)/聚合物組成物(40 μ m)/乙烯·乙烯醇共聚物(160 μ m)之順序積層之三層結構,製造含有(L1)層為無規聚丙烯層、(L2)層為含有嵌段聚合物之層、(L3)層為乙烯·乙烯醇共聚物之三層的積層構造體。

對上述[2]中獲得之積層構造體,以剝離環境溫度 23°C、剝離速度 500 mm/min、剝離寬度 10 mm 之條件進行 T 型模頭剝離,求出(L2)層與(L3)層之界面接著強度。將其結果表示於表 11 中。又,將剝離時之形態表示於表 11 中。
[實施例 53]

[1]將 68 重量份聚烯烴(A1-5)、23 重量份聚烯烴(A1-4)、以及 9 重量份上述製造例 9 中獲得之嵌段聚合物(A2-21)預備混合,使用 Technovel 股份有限公司製造之雙軸擠出機 KZW-15G 模頭徑 15 mm ϕ 、L/D=30 雙軸擠出機,於 200°C 之溫度下熔融混練後,擠出為繩股狀,切斷而製造顆粒。將該顆粒以 80°C 之減壓乾燥機加熱一晚,獲得聚烯烴(A1-4)與聚烯烴(A1-5)之聚合物組成物。

[2]將 Prime Polymer 股份有限公司製造之無規聚丙烯(Grade F227D, MFR=7.0 g/10 min、拉伸彈性率 950 MPa、拉伸斷裂應變 200%以上)、上述[1]中獲得之聚合物組成物分別以溫度 200°C、壓力 100 kg·cm²擠壓成形,其後於

設定為 20°C 之擠壓成形機中淬冷，藉此而獲得厚度 100 μm 、長度 80 mm、寬度 10 mm 之大小之壓片。使用所獲得之壓片，製成(L1)層為無規聚丙烯層、(L2)層為含有嵌段聚合物之層、(L3)層為厚度 100 μm 之鋁片，於設定為 220°C 之熱封試驗機中進行 10 秒鐘熱封，製造含有三層之積層構造體。

對上述[2]中獲得之積層構造體，以剝離環境溫度 23°C、剝離速度 500 mm/min、剝離寬度 10 mm 之條件進行 T 型模頭剝離，求出(L2)層與(L3)層之界面接著強度。將其結果表示於表 11 中。又，將剝離時之形態表示於表 11 中。

[實施例 54]

除使用上述製造例 25 中獲得之嵌段聚合物(A2-23)作為嵌段聚合物(A2)以外，以與實施例 52 相同之方法，製造含有包含鋁片作為(L3)層之三層的積層構造體。對所獲得之積層構造體，以剝離環境溫度 23°C、剝離速度 500 mm/min、剝離寬度 10 mm 之條件進行 T 型模頭剝離，求出(L2)層與(L3)層之界面接著強度。將其結果表示於表 11 中。又，將剝離時之形態表示於表 11 中。

[比較例 27~28]

除於實施例 37 中，變更為如表 11 所示之條件以外，以與實施例 37 相同之方式進行 T 型模頭剝離試驗。將結果表示於表 11 中。

[表 11]

表 11

	層(L2)之構成						剝離強度 (N)	剝離形態
	聚烯烴(wt%)			嵌段聚合物(wt%)				
實施例 37	A1-5	50	A1-4	30	A2-7	20	2	凝集剝離
實施例 38	A1-5	50	A1-4	30	A2-15	20	2	凝集剝離
實施例 39	A1-5	50	A1-4	30	A2-10	20	8	凝集剝離
實施例 40	A1-5	50	A1-4	30	A2-16	20	12	凝集剝離
實施例 41	A1-5	50	A1-4	30	A2-17	20	6	凝集剝離
實施例 42	—	0	—	0	A2-10	100	13	凝集剝離
實施例 43	—	0	—	0	A2-16	100	13	凝集剝離
實施例 44	—	0	—	0	A2-19	100	12	凝集剝離
實施例 45	A1-5	68	A1-4	23	A2-18	9	8	凝集剝離
實施例 46	A1-5	68	A1-4	23	A2-20	9	6	凝集剝離
實施例 47	A1-5	68	A1-4	23	A2-21	9	11	凝集剝離
實施例 48	A1-5	68	A1-4	23	A2-22	9	5	凝集剝離
實施例 49	A1-5	68	A1-4	23	A2-23	9	35	樹脂斷裂
實施例 50	A1-5	68	A1-4	23	A2-24	9	35	樹脂斷裂
實施例 51	A1-5	68	A1-4	23	A2-25	9	35	樹脂斷裂
實施例 52	A1-5	68	A1-4	23	A2-26	9	2	剝離面粗糙
實施例 53	A1-5	68	A1-4	23	A2-21	9	14	凝集剝離
實施例 54	A1-5	68	A1-4	23	A2-23	9	18	凝集剝離
比較例 27	A1-5	50	A1-4	30	—	0	—	無法接著
比較例 28	A1-5	50	A1-4	30	P-1	20	0	良好

聚烯烴 A1-5：Prime Polymer 股份有限公司製造之均聚丙烯，Grade J106G(MFR=15、
拉伸彈性率 1,500 MPa、拉伸斷裂應變 100%)

聚烯烴 A1-4：三井化學股份有限公司製造之乙烯丁烯無規聚合物，Grade Tafmer
A0550(MFR=1.0、密度 860 kg/m³)

五、中文發明摘要：

本案發明係提供一種機械特性及耐溶劑性優異之樹脂組成物者，本案發明之樹脂組成物(C)係含有聚烯烴(A1)、烯烴系嵌段聚合物(A2)而成之樹脂組成物，上述烯烴系嵌段聚合物(A2)係以聚烯烴成分嵌段(a)、溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物殘基嵌段(b)為構成單位，上述嵌段(a)與嵌段(b)相互以共價鍵鍵結。又，本案之其他發明係提供一種具有以下積層構造之積層構造體者：烯烴系聚合物層以及含有除此以外之合成樹脂及金屬等之層經由接著劑層而強力接著；本案發明之積層構造體的接著劑層含有上述樹脂組成物(C)。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組成物(C)，係含有下述成分者：

聚烯烴(A1)、及

烯烴系嵌段聚合物(A2)；

其特徵在於，上述烯烴系嵌段聚合物(A2)係以聚烯烴成分嵌段(a)及溶解度參數在 18~25 J/m 範圍內之乙烯型單體的聚合物殘基嵌段(b)為構成單位，上述嵌段(a)與嵌段(b)相互以共價鍵鍵結。

2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物(C)，其中含有：

1~98.9 重量%之聚烯烴(A1)、

0.1~50 重量%之烯烴系嵌段聚合物(A2)、

1~98.9 重量%之自聚碳酸酯樹脂(b1)、丙烯酸系樹脂(b2)、乙烯系聚合物(b3)及聚苯醚(b4)中選擇之 1 種以上樹脂(B)(其中，(A1)、(A2)及(B)之合計量為 100 重量%)。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之樹脂組成物(C)，其中，構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)在該(A2)中之含量為 0.1~70 重量%。

4. 如申請專利範圍第 3 項之樹脂組成物(C)，其中，構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)含有 1 種以上由自下述中選擇的乙烯型單體衍生的構成單位的鏈：

(甲基)丙烯酸及其衍生物、(甲基)丙烯腈、苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯醯胺及其衍生物、順丁烯二酸及其衍生物、順丁烯二醯亞胺及其衍生物、以及乙烯酯類。

5. 如申請專利範圍第 3 項之樹脂組成物(C)，其中，構

成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)係將自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯及甲基丙烯酸甲酯中選擇之 1 種以上的乙烯型單體進行自由基(共)聚合而獲得之聚合物的殘基。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之樹脂組成物(C)，其中，構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)，其數量平均分子量在 2,000~200,000 之範圍內。

7. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之樹脂組成物(C)，其中，構成上述烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)係具有 70°C 以上之熔點的結晶性聚烯烴殘基。

8. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之樹脂組成物(C)，其中，樹脂組成物之室溫下不溶於氯仿之成分中，來自嵌段(b)的成分之含量為 0.1~70 重量%。

9. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之樹脂組成物(C)，其中，上述烯烴系嵌段聚合物(A2)中，嵌段(b)於嵌段(a)一分子鏈上係鍵結 0.5~5 個。

10. 一種接著劑，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

11. 一種薄膜或薄片，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

12. 一種建材·土木用材料，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

13. 一種汽車內外裝材料或燃油箱，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

14. 一種電氣·電子零件，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

15. 一種水性乳化液，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

16. 一種溶劑分散體，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

17. 一種醫療·衛生用材料，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

18. 一種日常雜貨類，其特徵在於含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)。

19. 一種積層構造體，其特徵在於含有至少 1 層包含申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)之層。

20. 如申請專利範圍第 19 項之積層構造體，其中，至少一部分具有下述層以層(L1)/層(L2)/層(L3)之順序積層之構造：

含有烯烴系聚合物作為主要構成成分之層(L1)；

含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之樹脂組成物(C)的層(L2)；以及

含有自極性乙烯系塑膠、芳香族乙烯系聚合物、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、工程塑膠、來自生物之聚合物、熱可塑性彈性體、天然製或人工纖維、以及金屬中選擇之至少 1 種的層(L3)。

21. 如申請專利範圍第 20 項之積層構造體，其中，樹脂組成物(C)由聚烯烴(A1)及烯烴系嵌段聚合物(A2)構成。

22. 如申請專利範圍第 21 項之積層構造體，其中，構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(b)以示差掃描熱析儀(DSC)測定之玻璃轉移溫度(Tg)為 25°C 以下，該烯烴系嵌段聚合物(A2)係構成樹脂組成物(C)。

23. 如申請專利範圍第 21 或 22 項之積層構造體，其中，構成烯烴系嵌段聚合物(A2)之嵌段(a)係以 DSC 測定之熔點(Tm)所引起之吸熱波峰為 50°C 以上的結晶性聚烯烴殘基，該烯烴系嵌段聚合物(A2)係構成樹脂組成物(C)。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無