

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201821

(P2012-201821A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012. 10. 22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 F 255/00 (2006.01)	C O 8 F 255/00	4 J O 1 1
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 C	4 J O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2011-68522 (P2011-68522)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成23年3月25日 (2011. 3. 25)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	100086759
			弁理士 渡辺 喜平
		(74) 代理人	100112977
			弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	町田 修司
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	巽 富美男
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		Fターム(参考)	4J011 AA05 PA64 PB19 PB40 PC08
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体の製造方法、及び当該製造方法により得られるグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】生産性が高く、均一性の高いグラフト共重合体を得られるグラフト共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】特定の要件を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組合わせ100質量部と、単量体混合物0.2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部の存在下でグラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、前記単量体(a)と単量体(b)は、互いに異なる単量体であり、前記単量体(a)と反応性ポリオレフィンが接触している状態において、前記単量体(b)を前記単量体(a)及び反応性ポリオレフィンと接触させるグラフト共重合体の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (1) ～ (5) を満たす反応性ポリオレフィン 20 ～ 100 質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン 0 ～ 80 質量%との組み合わせ 100 質量部と、

下記 [V] ～ [VIII] から選ばれる単量体 (a) 1 種以上、並びに下記 [I] ～ [V] 及び [VIII] から選ばれる単量体 (b) 1 種以上からなる単量体混合物 0.2 ～ 300 質量部を、ラジカル開始剤 0.001 ～ 10 質量部の存在下でグラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、

前記単量体 (a) と単量体 (b) は、互いに異なる単量体であり、

前記単量体 (a) と反応性ポリオレフィンが接触している状態において、前記単量体 (b) を前記単量体 (a) 及び反応性ポリオレフィンと接触させるグラフト共重合体の製造方法。

10

[反応性ポリオレフィン]

(1) 炭素数 3 ～ 28 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の単独重合体又は 2 種以上の共重合体、あるいは炭素数 3 ～ 28 の α -オレフィンから選ばれる 1 種以上の単量体 90 質量%以上とエチレン 10 質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率 [mmmm] が 30 ～ 80 モル%である

(3) 末端不飽和基を 1 分子当たり 0.5 ～ 1.0 個有する

(4) 分子量分布 M_w/M_n が 4 以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度 ($[\eta]$) が 0.01 ～ 2.5 dl/g である

20

[単量体 (a)]

[V] 無水マレイン酸及びその置換体

[VI] マレイン酸及びそのエステル

[VII] ビニルアルコキシシラン類

[VIII] α -オレフィン

[単量体 (b)]

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

[V] 無水マレイン酸及びその置換体

[VIII] α -オレフィン

30

【請求項 2】

前記反応性ポリオレフィンが末端不飽和基としてビニリデン基を含み、

前記ビニリデン基の全末端不飽和基に占める割合が、50 ～ 100 モル%である請求項 1 に記載のグラフト共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記反応性ポリオレフィン、前記単量体 (a) 及び前記単量体 (b) の接触時の温度が 40 ～ 260℃である請求項 1 又は 2 に記載のグラフト項重合体。

40

【請求項 4】

下記 (1) ～ (5) を満たす反応性ポリオレフィン 20 ～ 100 質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン 0 ～ 80 質量%との組み合わせ 100 質量部と、

下記 [I] ～ [IV] から選ばれる単量体 1 種以上 0.2 ～ 300 質量部を、ラジカル開始剤 0.001 ～ 10 質量部存在下でグラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、

前記グラフト重合を、温度が 140 ～ 260℃で実施するグラフト共重合体の製造方法

。

(1) 炭素数 3 ～ 28 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の単独重合体又は 2 種以上の共重合体、あるいは炭素数 3 ～ 28 の α -オレフィンから選ばれる 1 種以上の単量体 90 質

50

量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率 [mmmm] が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布 (M_w/M_n) が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.01～2.

5 dl/gである

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

10

【請求項5】

下記(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組み合わせ100質量部と、

下記[I']～[III']から選ばれる単量体を少なくとも含む下記[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上0.2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部存在下で140～260℃でグラフト重合する請求項4に記載のグラフト共重合体の製造方法。

(1) 炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

20

(2) メソペンタッド分率 [mmmm] が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布 (M_w/M_n) が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.01～2.

5 dl/gである

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

[I'] 炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むアクリル酸エステル及びその誘導体

30

[II'] 炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むメタクリル酸エステル及びその誘導体

[III'] 炭素数4～20の炭化水素基を残基に含むビニルエステル及びその誘導体

【請求項6】

下記(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組み合わせ100質量部と、

下記[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部存在下、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素もしくは環状エーテルである溶媒中、有機カルボン酸エステル及び脂肪族炭化水素からなる混合溶媒中、又は有機カルボン酸エステル、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素からなる混合溶媒中でグラフト重合する請求項4に記載のグラフト共重合体の製造方法。

40

(1) 炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率 [mmmm] が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布 (M_w/M_n) が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.01～2.

5 dl/gである

50

- [I] アクリル酸及びその誘導体
- [II] メタクリル酸類及びその誘導体
- [III] ビニルエステル及びその誘導体
- [IV] スチレン及びその誘導体

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載のグラフト共重合体の製造方法により得られるグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、グラフト共重合体の製造方法、及び当該製造方法により得られるグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来より、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、不飽和カルボン酸又はその酸無水物等によってグラフト変性したオレフィン系重合体（グラフト共重合体）は、各種樹脂の改質剤や接着性付与剤等として利用されている。

これらの改質剤は、グラフト変性量の向上、グラフト構造の制御性を高めることにより、接着、相溶化等の性能をより一層向上できると期待されている。

20

【0003】

グラフト共重合体の製造に用いるポリオレフィンについて、メタロセン系触媒を用いて得られる低規則性ポリオレフィン、低立体規則性であるため、柔軟性やオレフィン系樹脂等への混和性に優れており、極性基をさらに付与することによって、接着性や異種樹脂との複合化等への用途展開が期待されている。

【0004】

上記グラフト共重合体の製造方法については、いくつかの提案がなされている。

特許文献 1 は、特定の要件を満たすポリオレフィン、単量体及びラジカル重合開始剤を用いて溶融状態でグラフト共重合を実施しているが、溶融状態でのグラフト共重合は反応率が悪く、生産性に問題があった。

30

特許文献 2 は、無水マレイン酸とビニル系単量体をラジカル重合して、無水マレイン酸共重合体を製造する方法を開示するが、特許文献 3 のような溶媒を用いた低温度での重合では反応率が悪く、未反応モノマーの残存が多いため、生産性が低下する分離精製工程が必要不可欠であった。また、得られる共重合体も低分岐グラフト体であり、接着性、分散性、相溶化性能に問題があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】 WO 2008/066168 A

【特許文献 2】 特開平 01-204911 号公報

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明の目的は、生産性が高く、均一性の高いグラフト共重合体を得られるグラフト共重合体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明によれば、以下のグラフト共重合体の製造方法等が提供される。

1. 下記 (1)～(5) を満たす反応性ポリオレフィン 20～100 質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン 0～80 質量%との組み合わせ 100 質量部と、

50

下記〔V〕～〔VIII〕から選ばれる単量体（a）１種以上、並びに下記〔I〕～〔V〕及び〔VIII〕から選ばれる単量体（b）１種以上からなる単量体混合物０．２～３００質量部を、ラジカル開始剤０．００１～１０質量部の存在下でグラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、

前記単量体（a）と単量体（b）は、互いに異なる単量体であり、

前記単量体（a）と反応性ポリオレフィンが接触している状態において、前記単量体（b）を前記単量体（a）及び反応性ポリオレフィンと接触させるグラフト共重合体の製造方法。

〔反応性ポリオレフィン〕

（１）炭素数３～２８の α -オレフィンから選ばれる１種の単独重合体又は２種以上の共重合体、あるいは炭素数３～２８の α -オレフィンから選ばれる１種以上の単量体９０質量％以上とエチレン１０質量％以下との共重合体

10

（２）メソペンタッド分率〔mmmm〕が３０～８０モル％である

（３）末端不飽和基を１分子当たり０．５～１．０個有する

（４）分子量分布 M_w/M_n が４以下である

（５）デカリン中、１３５℃において測定した極限粘度（〔 η 〕）が０．０１～２．５dl/gである

〔単量体（a）〕

〔V〕無水マレイン酸及びその置換体

〔VI〕マレイン酸及びそのエステル

20

〔VII〕ビニルアルコキシシラン類

〔VIII〕 α -オレフィン

〔単量体（b）〕

〔I〕アクリル酸及びその誘導体

〔II〕メタクリル酸類及びその誘導体

〔III〕ビニルエステル及びその誘導体

〔IV〕スチレン及びその誘導体

〔V〕無水マレイン酸及びその置換体

〔VIII〕 α -オレフィン

２．前記反応性ポリオレフィンが末端不飽和基としてビニリデン基を含み、

30

前記ビニリデン基の全末端不飽和基に占める割合が、５０～１００モル％である１に記載のグラフト共重合体の製造方法。

３．前記反応性ポリオレフィン、前記単量体（a）及び前記単量体（b）の接触時の温度が４０～２６０℃である１又は２に記載のグラフト項重合体。

４．下記（１）～（５）を満たす反応性ポリオレフィン２０～１００質量％、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン０～８０質量％との組合わせ１００質量部と、

下記〔I〕～〔IV〕から選ばれる単量体１種以上０．２～３００質量部を、ラジカル開始剤０．００１～１０質量部存在下でグラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、

前記グラフト重合を、温度が１４０～２６０℃で実施するグラフト共重合体の製造方法

40

（１）炭素数３～２８の α -オレフィンから選ばれる１種の単独重合体又は２種以上の共重合体、あるいは炭素数３～２８の α -オレフィンから選ばれる１種以上の単量体９０質量％以上とエチレン１０質量％以下との共重合体

（２）メソペンタッド分率〔mmmm〕が３０～８０モル％である

（３）末端不飽和基を１分子当たり０．５～１．０個有する

（４）分子量分布（ M_w/M_n ）が４以下である

（５）デカリン中、１３５℃において測定した極限粘度（〔 η 〕）が０．０１～２．５dl/gである

〔I〕アクリル酸及びその誘導体

50

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

5. 下記(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組合わせ100質量部と、

下記[I']～[III']から選ばれる単量体を少なくとも含む下記[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上0.2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部存在下で140～260℃でグラフト重合する4に記載のグラフト共重合体の製造方法。

(1) 炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布(Mw/Mn)が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度([η])が0.01～2.

5 dl/gである

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

[I'] 炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むアクリル酸エステル及びその誘導体

[II'] 炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むメタクリル酸エステル及びその誘導体

[III'] 炭素数4～20の炭化水素基を残基に含むビニルエステル及びその誘導体

6. 下記(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組合わせ100質量部と、

下記[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部存在下、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素もしくは環状エーテルである溶媒中、有機カルボン酸エステル及び脂肪族炭化水素からなる混合溶媒中、又は有機カルボン酸エステル、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素からなる混合溶媒中でグラフト重合する4に記載のグラフト共重合体の製造方法。

(1) 炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布(Mw/Mn)が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度([η])が0.01～2.

5 dl/gである

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

7. 1～6のいずれかに記載のグラフト共重合体の製造方法により得られるグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、生産性が高く、均一性の高いグラフト共重合体を得られるグラフト共

10

20

30

40

50

重合体の製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例6で得られたポリカーボネート組成物をルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡観察した結果を示す図である。

【図2】比較例2で得られたポリカーボネート組成物をルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡観察した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

〔第1のグラフト共重合体の製造方法〕

本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法は、(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組み合わせ100質量部と、〔V〕～〔VIII〕から選ばれる単量体(a)1種以上、並びに〔I〕～〔V〕及び〔VIII〕から選ばれる単量体(b)1種以上からなる単量体混合物0.2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部の存在下でグラフト重合させるグラフト共重合体の製造方法である。

但し、単量体(a)と単量体(b)は互いに異なる単量体である。

〔反応性ポリオレフィン〕

(1) 炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率〔mmmm〕が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布 M_w/M_n が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度(〔 η 〕)が0.01～2.5dl/gである

〔単量体(a)〕

〔V〕 無水マレイン酸及びその置換体

〔VI〕 マレイン酸及びそのエステル

〔VII〕 ビニルアルコキシシラン類

〔VIII〕 α -オレフィン

〔単量体(b)〕

〔I〕 アクリル酸及びその誘導体

〔II〕 メタクリル酸類及びその誘導体

〔III〕 ビニルエステル及びその誘導体

〔IV〕 スチレン及びその誘導体

〔V〕 無水マレイン酸及びその置換体

〔VIII〕 α -オレフィン

【0011】

本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法では、単量体(a)と反応性ポリオレフィンが接触している状態において、単量体(b)を単量体(a)及び反応性ポリオレフィンと接触させる。単量体(b)と比べて反応性の低い単量体(a)を先に反応性ポリオレフィンと反応させ、単量体(a)と比べて反応性の高い単量体(b)を後に反応性ポリオレフィンと反応させることで、全体の反応量を向上させることができる。

反応量が向上することによって、未反応単量体の分離工程を省略できるほか、残留単量体に起因するグラフト共重合体の黄変を回避することができる。

【0012】

また、本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法を用いることにより、均一性の高いグラフト共重合体を得られる。均一性の高いグラフト共重合体とは、例えば分子量分布及び立体規則性分布が狭く、ゲル等の不融不溶成分が少なく、極性溶媒に可溶な低分子量成

10

20

30

40

50

分が少ないグラフト共重合体を言う。本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法は、単量体のグラフト共重合体への転化率が高く、反応終了時、未反応の単量体を大幅に低減することで、グラフト共重合体の純度を大幅に向上できる。

【0013】

[反応性ポリオレフィン]

反応性ポリオレフィンとは、特定の単量体と末端官能基を介してラジカル共重合が可能であるポリオレフィンであり、下記(1)～(5)を満たすポリオレフィンである。

(1) 炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率 [mmmm] が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布 M_w/M_n が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.01～2.5 dl/g である

【0014】

反応性ポリオレフィンは、炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体である。

上記炭素数3～28の α -オレフィンとしては、炭素数3～20の α -オレフィンが好ましく、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等が挙げられる。

【0015】

上記炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体は、好ましくは炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上の単量体92質量%以上とエチレン8質量%以下との共重合体であり、より好ましくは炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上の単量体95質量%以上とエチレン5質量%以下との共重合体である。

【0016】

(1) を満たす反応性ポリオレフィンとしては、プロピレン単独重合体；プロピレン90質量%以上とエチレン及び炭素数4～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上10質量%以下とのプロピレン系共重合体；ブテン単独重合体；1-ブテン90質量%以上とエチレン、プロピレン及び炭素数5～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上10質量%以下とのブテン系共重合体；炭素数12～28の α -オレフィンの1種からなる単独重合体；炭素数12～28の α -オレフィンの2種以上からなる共重合体；炭素数12～28の α -オレフィン1種90質量%以上とエチレン及び炭素数3～10の α -オレフィン10質量%以下との共重合体が好ましい。

上記プロピレン系共重合体は、より好ましくはプロピレン92質量%以上とエチレン及び炭素数4～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上8質量%以下とのプロピレン系共重合体であり、さらに好ましくはプロピレン95質量%以上とエチレン及び炭素数4～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上5質量%以下とのプロピレン系共重合体である。

【0017】

反応性ポリオレフィンは、メソペンタッド分率 [mmmm] が30～80モル%であり、好ましくは30～75モル%であり、より好ましくは32～70モル%である。

反応性ポリオレフィンのメソペンタッド分率が30モル%以上であると、反応性ポリオレフィンは結晶性ポリオレフィンであり、耐熱性を示すことができる。また、反応性ポリ

オレフィンのメソペンタッド分率が80モル%以下であると、反応性ポリオレフィンは適度に軟質であり、溶媒への溶解性が良好であることから溶液反応等を広く適用することができる。

【0018】

反応性ポリオレフィンがポリプロピレンを主成分（プロピレン90質量%以上）とするポリオレフィンである場合、以下の方法によりメソペンタッド分率[mmmm]を測定することができる。

反応性ポリオレフィンのメソペンタッド分率[mmmm]、ラセミペンタッド分率[r r r r]、及びラセミメソラセミメソ分率[r m r m]は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMRスペクトルのメチル基シグナルにより測定されるポリプロピレン分子中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率及びラセミメソラセミメソ分率である。メソペンタッド分率[mmmm]が大きくなると、立体規則性が高くなる。

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

【0019】

装置：日本電子(株)製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220mg/ml

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

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

【0020】

メソペンタッド分率Mの算出方法は以下の通りである。

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

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

$$S = P\beta\beta + P\alpha\beta + P\alpha\gamma$$

S：全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P\beta\beta$ ：19.8～22.5ppm

$P\alpha\beta$ ：18.0～17.5ppm

$P\alpha\gamma$ ：17.5～17.1ppm

γ ：ラセミペンタッド連鎖：20.7～20.3ppm

m：メソペンタッド連鎖：21.7～22.5ppm

【0021】

反応性ポリオレフィンがポリブテンを主成分（ブテン90質量%以上）とするポリオレフィンである場合、以下の方法によりメソペンタッド分率[mmmm]を測定することができる。

メソペンタッド分率[mmmm]は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717 (1984)」、J.

Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」で提案された方法に準拠して測定することができる。

即ち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定することで、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率を求めることができる。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、上記装置及び条件にて行うことができる。

【0022】

反応性ポリオレフィンの立体規則性指数 $\{(\text{mmmm}) / (\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ は、上記方法により、 (mmmm) 、 (mmmr) 及び (rmmr) を測定した値から算出することができる。また、ラセミトリアド分率 (rr) も上記方法により算出できる。

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

立体規則性指数が 20 を超えると、柔軟性の低下が起こるおそれがある。

【0023】

反応性ポリオレフィンが炭素数 5 以上の α オレフィンを主成分（炭素数 5 以上の α オレフィンが 90 質量%以上）とする重合体である場合は以下の方法で立体規則性を評価できる。

10

メソペンタッド分率は、T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama により報告された「Macromolecules, 24, 2334 (1991)」で提案された方法に準拠して求めることができる。

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

尚、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定装置、条件は上記と同じである。

【0024】

反応性ポリオレフィンは、末端不飽和基を 1 分子当たり 0.5～1.0 個有する。

上記 1 分子当たりの末端不飽和基の数は、0.6～1.0 個、0.7～1.0 個、0.8～1.0 個、0.82～1.0 個、0.85～1.0 個、0.9～1.0 個の順に好ましい（0.9～1.0 個が最も好ましい）。

20

反応性ポリオレフィンの 1 分子当たりの末端不飽和基を 0.5 個以上とすることで（不飽和基の濃度を高くすることで）、グラフト共重合体の生成効率を高めることができる。

【0025】

反応性ポリオレフィンの末端不飽和基は、ビニル基、ビニリデン基、トランス（ビニレン）基等が挙げられ、中でもビニリデン基が好ましく、当該ビニリデン基の全末端不飽和基に占める割合は好ましくは 50～100 モル%であり、より好ましくは 60～100 モル%であり、さらに好ましくは 70～100 モル%であり、最も好ましくは 80～100 モル%である。

30

本発明の反応性ポリオレフィンは、1 分子当たり 2 個以上の不飽和基を有する成分、例えば両末端に不飽和基を有するような成分を含まない。1 分子当たり 2 個以上の不飽和基を有する成分は、所謂架橋剤として作用するため、グラフト重合時に架橋構造（H 型）を形成し、ゲル成分を副生してしまう。

このような理由から、反応性ポリオレフィンとして、例えば熱分解で製造した不飽和ポリオレフィン等は使用できる反応性ポリオレフィンの構造及び製造条件が現状では明らかになっておらず、好ましいものではない。

【0026】

反応性ポリオレフィンの末端不飽和基の測定は、一般的には、核磁気共鳴スペクトル法を用いることができる。

40

【0027】

核磁気共鳴スペクトル法で反応性ポリオレフィンの末端不飽和基を測定する場合、例えば測定する末端不飽和基がビニリデン基である場合、末端ビニリデン基の 1 分子当り数は、 ^1H -NMR 測定により求めることができる。 ^1H -NMR 測定より得られる δ 4.8～4.6 (2H) に出現する末端ビニリデン基に基づいて、末端ビニリデン基の含有量 (C) (モル%) が算出できる。さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) より求めた数平均分子量 (Mn) とモノマー分子量 (M) から、下記式により末端ビニリデン基の 1 分子当り数を算出することができる。

$$\text{末端ビニリデン基の 1 分子当り数 (個)} = (\text{Mn} / \text{M}) \times (\text{C} / 100)$$

50

【0028】

上記の方法の他に、 ^{13}C -NMRを利用して末端ビニリデン基の個数を求めることもできる。この方法では、全末端基種を決定し、さらにその存在量を測定する。

全末端基量に対する末端ビニリデン基の存在割合から1分子当りの末端ビニリデン基数を、全不飽和基に対する末端ビニリデン基の存在割合から末端ビニリデン基の選択性を決定することができる。

^1H -NMR及び ^{13}C -NMRを利用した末端ビニリデン基の個数の測定を、プロピレン重合体を例にして以下説明する。

【0029】

[^1H -NMRを利用した末端ビニリデン基の個数の測定]

10

プロピレン重合体では、 $\langle 2 \rangle$ 末端ビニリデン基のメチレン基(4.8~4.6 ppm)、 $\langle 1 \rangle$ 末端ビニル基のメチレン基(5.10~4.90 ppm)が観測され、全プロピレンに対する割合は次式で計算できる。尚、 $\langle 3 \rangle$ は、プロピレン連鎖(0.6~2.3 ppm)のメチン、メチレン、メチル基に相当するピーク強度に対応する。

末端ビニリデン基量(A) = ($\langle 2 \rangle$ / 2) / [$\langle 3 \rangle$ + 4 × $\langle 1 \rangle$ / 2 + 3 × $\langle 2 \rangle$ / 2] / 6 × 100 単位: mol %

末端ビニル基量(B) = ($\langle 1 \rangle$ / 2) / [$\langle 3 \rangle$ + 4 × $\langle 1 \rangle$ / 2 + 3 × $\langle 2 \rangle$ / 2] / 6 × 100 単位: mol %

【0030】

[^{13}C -NMRを利用した末端ビニリデン基の個数の測定]

20

プロピレン重合体では、 $\langle 5 \rangle$ n-プロピル末端の末端メチル基(14.5 ppm付近)、 $\langle 6 \rangle$ n-ブチル基末端の末端メチル基(14.0 ppm付近)、 $\langle 4 \rangle$ iso-ブチル末端のメチン基(25.9 ppm付近)、及び $\langle 7 \rangle$ 末端ビニリデン基のメチレン基(111.7 ppm付近)が観察される。

【0031】

^{13}C -NMRでの末端ビニル基量のピーク強度は、 ^1H -NMRスペクトルで求めた(A)及び(B)を用いて以下のようにして算出される。

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

ここで末端基の全濃度(T)は以下のように表わされる。

$T = (B) / (A) \times \langle 7 \rangle + \langle 4 \rangle + \langle 5 \rangle + \langle 6 \rangle + \langle 7 \rangle$

30

従って、各末端の割合は、以下となる。

(C) 末端ビニリデン基 = $\langle 7 \rangle$ / T × 100 単位: mol %

(D) 末端ビニル基 = (B) / (A) × $\langle 7 \rangle$ × 100

(E) n-プロピル末端 = $\langle 5 \rangle$ / T × 100

(F) n-ブチル基末端 = $\langle 6 \rangle$ / T × 100

(G) iso-ブチル末端 = $\langle 4 \rangle$ / T × 100

1分子当たりの末端ビニリデン基の個数は $2 \times (C) / 100$ 単位: 個/分子となる。

【0032】

40

反応性ポリオレフィン、分子量分布Mw/Mnが4.0以下であり、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

反応性ポリオレフィンの分子量分布は、狭いほど好ましい。これは、反応性ポリオレフィンは連鎖を形成するため、反応性ポリオレフィンの分子量分布が狭いほど、側鎖長(連鎖長)にばらつきが少なく且つ構造が制御されたグラフト共重合体を得られるからである。

【0033】

分子量分布Mw/Mnは、GPC法により重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)をそれぞれ測定することにより求めることができる。

重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、ポリスチレン換算分子量を対応するポリマーの分子量に換算するため、Mark-Houwink-桜田の式の定数K及

50

び α を用いて Universal Calibration 法により求めることができる。

具体的には「「サイズ排除クロマトグラフィー」」森定雄著、P 67～69、1992年、共立出版」に記載の方法によって決定できる。尚、 K 及び α は、「「Polymer Handbook」 John Wiley & Sons, Inc.」に記載されている。また、新たに算出する絶対分子量に対する極限粘度の関係から定法によって決定することもできる。

【0034】

GPCの測定装置及び測定条件は例えば以下である。

検出器：液体クロマトグラフィー用 RI 検出器 ウォーターズ 150C

カラム：TOSO GMHHR-H (S) HT

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度：145℃

流速：1.0 ml/分

試料濃度：0.3 質量%

10

【0035】

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

20

反応性ポリオレフィンの極限粘度が上記範囲にある場合、得られるグラフト共重合体のポリオレフィン側鎖長（連鎖長）が十分となり、相溶化等の機能を十分に発揮することができる。また、グラフト重合の際、反応性ポリオレフィンは末端不飽和基の濃度が高いため、極限粘度が上記範囲にある反応性ポリオレフィンは、ラジカル重合性を高めることができる。

【0036】

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

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

η_{sp}/c (dl/g) : 還元粘度

$[\eta]$ (dl/g) : 極限粘度

c (g/dl) : ポリマー粘度

$K = 0.35$ (ハギンス定数)

30

【0037】

反応性ポリオレフィンは、好ましくはさらに下記（6）及び／又は（7）を満たす。

（6）ラセミメソラセミメソ分率 $[rmrm] > 2.5$ モル%

（7）示差走査型熱量計（DSC）で観測される融点（ T_m 、単位：℃）と $[mmmm]$ とが下記の関係を満たす。

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

【0038】

反応性ポリオレフィンのラセミメソラセミメソ分率 $[rmrm]$ が 2.5 モル%でると、ランダム性が増加し、得られるグラフト共重合体の透明を向上させることができる。

40

【0039】

（7）の関係式は、反応性ポリオレフィンのメソペンタッド分率の均一性を表わすものである。

反応性ポリオレフィンの立体規則性の均一性が高い場合、即ち、立体規則性分布が狭い場合は、得られるグラフト共重合体の側鎖の均一性が高いことを意味し、ポリプロピレン系樹脂等との相溶性を向上させることができる。一方、メソペンタッド分率が高い反応性ポリオレフィンとメソペンタッド分率が低い反応性ポリオレフィンが混在している、又はこれらがブロック結合している場合、即ち立体規則性分布が広い場合は、得られるグラフ

50

ト共重合体は、ポリプロピレン系樹脂等との相溶性が低下するおそれがある。

尚、式(7)の[mmmm]は平均値として測定されるものであり、立体規則性分布が広い場合と狭い場合とでは明確に区別できないが、融点(T_m)との関係を上記範囲に限定することによって、均一性の高い反応性ポリオレフィンを規定することができる。

【0040】

式(7)において、融点T_mが(1.76[mmmm] + 5.0)を超える場合は、反応性ポリオレフィンが部分的に高い立体規則性部位と立体規則を持たない部位が存在することを意味する。また、融点T_mが(1.76[mmmm] - 25.0)未満である場合は、反応性ポリオレフィンの耐熱性が十分ではないおそれがある。

式(7)は、好ましくは下記であり、

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

より好ましくは下記である。

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

【0041】

融点T_mは、DSC測定により求めることができ、例えば以下の方法に測定できる。

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

【0042】

反応性ポリオレフィンは、好ましくは下記(11)～(13)のいずれか1以上を満たす。

$$(11) [\text{rrrr}] / (1 - [\text{mmmm}]) \leq 0.1$$

$$(12) [\text{mm}] \times [\text{rr}] / [\text{mr}]^2 \leq 2.0$$

(13) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量W₂₅が20～100質量%である。

【0043】

反応性ポリオレフィンが(11)を満たすことにより、べたつきを抑制することができる。

【0044】

式(12)について、[mm] × [rr] / [mr]²が2.0以下であると、得られるグラフト共重合体の透明性低下を抑制でき、柔軟性と弾性回復率のバランスを良好にできる。

[mm] × [rr] / [mr]²は、好ましくは0.5～1.8であり、より好ましくは0.5～1.5である。

【0045】

式(13)について、W₂₅は、反応性ポリオレフィンが軟質であるか否かを表わす指標であり、この値が小さくなると、弾性率の高い成分が多くなったり、[mmmm]の不均一さが広がることを意味する。

W₂₅は、好ましくは30～100質量%であり、より好ましくは50～100質量%である。W₂₅が20質量%以上であると、反応性ポリオレフィンの柔軟性を維持することができる。

【0046】

W₂₅は、昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREF(昇温溶出分別)のカラム温度25℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量(質量%)である。

【0047】

W₂₅は、例えば以下の操作法により測定できる。

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

10

20

30

40

50

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

【0048】

W25測定に使用可能な装置及び条件の一例を以下に示す。

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

フローセル：GLサイエンス製 光路長1mm KBrセル

送液ポンプ：センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ

バルブオープン：GLサイエンス製 MODEL554オープン (高温型)

TREFオープン：GLサイエンス製

二系列温調器：理学工業社製 REX-C100温調器

検出器：液体クロマトグラフィー用赤外線検出器 FOXBORO社製 MIRAN

10

1A C V F

10方バルブ：バルコ社製 電動バルブ

ループ：バルコ社製 500μlループ

溶媒：o-ジクロロベンゼン

試料濃度：7.5g/L

注入量：500μl

ポンプ流量：2.0ml/分

検出波数：3.41μm

カラム充填剤：クロモソルブP (30~60メッシュ)

カラム温度分布：±0.2℃以内

20

【0049】

[反応性ポリオレフィンの製造方法]

反応性ポリオレフィンは、メタロセン触媒を用いることにより製造できる。

上記メタロセン触媒としては、下記 (A) 及び (B) を含む触媒であって、末端不飽和基を生成することができる触媒が挙げられる。

(A) シクロペンタジエニル基置換、シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基を有する周期律表第3族~10族の金属元素を含む遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物

【0050】

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

30

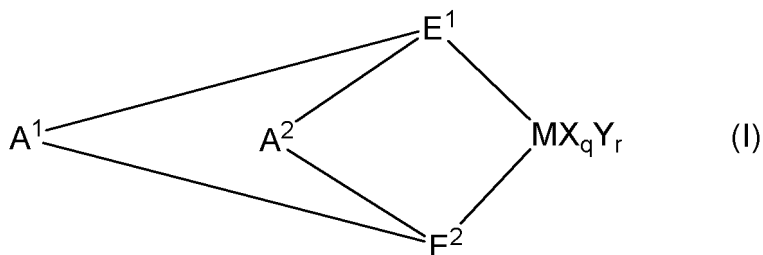
40

【0051】

上記遷移金属化合物として、下記式 (I) で表わされる二架橋錯体が挙げられる。

反応性ポリオレフィンは、式 (I) で表わされる二架橋錯体を含む触媒を用いた、炭素数3~28のα-オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体；炭素数3~28のα-オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体；プロピレン単独重合体；あるいはプロピレン90質量%以上とエチレン及び炭素数4~28のα-オレフィンから選ばれる1種以上10質量%以下とのプロピレン系共重合体が好ましい。

【化 1】



【0052】

10

式 (I) において、Mは周期律表第 3～10 族の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられる。これらの中ではオレフィン重合活性等の点から第 4 金属元素が好ましく、チタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適であり、末端ビニリデン基の収率及び触媒活性の点から、ジルコニウムが最も好適である。

E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ($-N<$)、ホスフィン基 ($-P<$)、炭化水素基 [$>CR-$, $>C<$] 及びケイ素含有基 [$>SiR-$, $>Si<$] (但し、Rは水素又は炭素数 1～20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なってもよい。この E^1 及び E^2 としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましく、 E^1 及び E^2 のうちの少なくとも一つは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である。

20

Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。このXの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のアミド基、炭素数 1～20 のケイ素含有基、炭素数 1～20 のホスフィド基、炭素数 1～20 のスルフィド基、炭素数 1～20 のアシル基等が挙げられる。

30

【0053】

Xのハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1～20 の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基等のアリール基等が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基やフェニル基等のアリール基が好ましい。

40

【0054】

Xの炭素数 1～20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数 6～20 のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基等が挙げられる。炭素数 1～20 のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基等のアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基等のアリールアルキルアミド基

50

；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基等のアリールアミド基が挙げられる。

【0055】

Xの炭素数1～20のケイ素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基等のモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基等のジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基等のトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基等の炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基等のケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基等のケイ素置換アリール基等が挙げられる。なかでもトリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基等が好ましい。

10

【0056】

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

20

【0057】

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

30

【0058】

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

【0059】

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYやE¹、E²又はXと架橋していてもよい。このYのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類等を挙げることができる。

40

【0060】

Yのアミン類としては、炭素数1～20のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン等のアルキルアミン；ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘ

50

キセニルアミン等のアルケニルアミン；フェニルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミン等のアリールアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミン等のアリールアミンが挙げられる。

【0061】

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

【0062】

Yのホスフィン類としては、炭素数1～20のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィン等のモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィン等のジ炭化水素置換ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィン等のモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが2個置換したジアルケニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルケニルが3個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィン等のアリールアルキルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアリール又はアルケニルが3個置換したジアリールアルキルホスフィン又はアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが2個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが3個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィン等のアリールホスフィンが挙げられる。

Yのチオエーテル類としては、上記のスルフィドが挙げられる。

【0063】

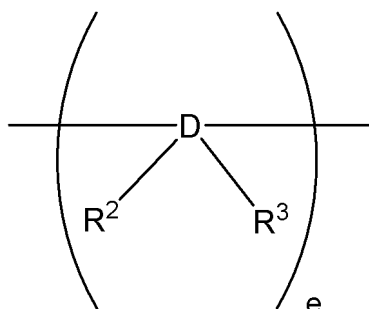
A^1 及び A^2 は、2つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。 q は1～5の整数で $[(Mの原子価)-2]$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

このような架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。このような架橋基としては、例えば一般式(a)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニ

リデン基 ($\text{CH}_2 = \text{C} =$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基等を挙げることができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

【0064】

【化2】



(a)

10

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

【0065】

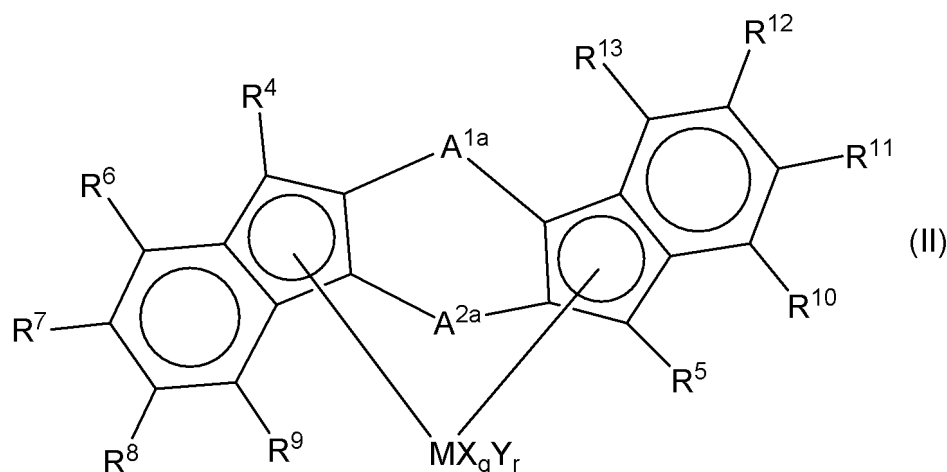
20

式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、WO2008/066168に記載の具体例が挙げられ、好ましくは周期律表第4族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

【0066】

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

【化3】



(II)

30

40

【0067】

上記一般式(II)において、Mは周期律表第3～10族の金属元素を示し、A^{1a}及びA^{2a}は、それぞれ上記一般式(I)における一般式(a)で表される架橋基を示し、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 及び $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ が好ましい。

A^{1a}及びA^{2a}は、互いに同一でも異なってもよい。

R⁴～R¹³はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基又はヘテロ原子含有基を示す。

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

50

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

ヘテロ原子含有基としては、炭素数 1～20 のヘテロ原子含有基が挙げられ、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の窒素含有基；フェニルスルフィド基、メチルスルフィド基等の硫黄含有基；ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等の燐含有基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等の酸素含有基等が挙げられる。なかでも、 R^4 及び R^5 としてはハロゲン、酸素、ケイ素等のヘテロ原子を含有する基が、重合活性が高く好ましい。 $R^6 \sim R^{13}$ としては、水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基が好ましい。X 及び Y は一般式 (I) と同じである。q は 1～5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、r は 0～3 の整数を示す。

【0068】

上記一般式 (II) で表される遷移金属化合物のうち、両方のインデニル基が同一である場合、周期律表第 4 族の遷移金属化合物としては、WO 2008/066168 に記載の具体例が挙げられ、好ましくは周期律表第 4 族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

【0069】

一方、上記式 (II) で表される遷移金属化合物のうち、 R^5 が水素原子で、 R^4 が水素原子でない場合、周期律表第 4 族の遷移金属化合物としては、WO 2008/066168 に記載の具体例が挙げられ、好ましくは周期律表第 4 族の遷移金属化合物であり、中でもジルコニウムの化合物が好ましい。

【0070】

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、比較的低分子量の高純度末端不飽和オレフィン系重合体を得られる点及び触媒高活性の点で、ボレート化合物が好ましい。

ボレート化合物としては、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニルホウ酸メチルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニルホウ酸フェロセニウム、テトラフェニルホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸トリ

10

20

30

40

50

チル、テトラフェニルホウ酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス（パーフルオロフェニル）ホウ酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラフルオロホウ酸銀等を挙げることができる。これらは一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。後述する水素と遷移金属化合物とのモル比（水素／遷移金属化合物）が0である場合、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリフェニルカルベニウム及びテトラキス（パーフルオロフェニル）ホウ酸メチルアニリニウム等が好ましい。

【0071】

反応性ポリオレフィンの製造に用いる触媒は、上記（A）成分と（B）成分との組み合わせでもよく、上記（A）成分及び（B）成分に加えて（C）成分として有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及びエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

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

【0072】

（A）成分の使用量は、通常 $0.1 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.15 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.2 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。（A）成分の使用量が $0.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 以上であると、触媒活性が十分に発現され、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以下であると、重合熱を容易に除去することができる。

（A）成分と（B）成分との使用割合（A）／（B）は、モル比で好ましくは $10/1 \sim 1/100$ 、より好ましくは $2/1 \sim 1/10$ である。（A）／（B）が $10/1 \sim 1/100$ の範囲にあると、触媒としての効果が得られると共に、単位質量ポリマー当たりの触媒コストを抑えることができる。また、目的とする末端不飽和オレフィン系重合体中にホウ素が多量に存在するおそれがない。

（A）成分と（C）成分との使用割合（A）／（C）は、モル比で好ましくは $1/1 \sim 1/10000$ 、より好ましくは $1/5 \sim 1/2000$ 、さらに好ましくは $1/10 \sim 1/1000$ である。（C）成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができる。（A）／（C）が $1/1 \sim 1/10000$ の範囲にあると、（C）成分の添加効果と経済性のバランスが良好であり、また、目的とする末端不飽和オレフィン系重合体中にアルミニウムが多量に存在するおそれがない。

上述した（A）成分及び（B）成分、あるいは（A）成分、（B）成分及び（C）成分

を用いて予備接触を行うこともできる。予備接触は、(A)成分に、例えば(B)成分を接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。このような予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(B)成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

【0073】

反応性ポリオレフィン、上記触媒残渣が少ないと好ましく、特に好ましくは遷移金属含有量が5質量ppm以下、アルミニウム含有量300質量ppm以下、及びホウ素含有量が5質量ppm以下である反応性ポリオレフィンである。

遷移金属含有量が5質量ppm以下とは、チタン、ジルコニウム及びハフニウム等の遷移金属の合計量が5質量ppm以下であることを意味する。

アルミニウム含有量は、好ましくは280質量ppm以下である。

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

触媒残渣の少ない反応性ポリオレフィンを用いて得られるグラフト共重合体は、今純度であるため、電気電子分野への適用も可能となり好ましい。

【0074】

[反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン]

反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンとしては、チーグラ触媒、メタロセン触媒等を用いて得られる実質的に末端不飽和基を含まないポリオレフィンが挙げられる。

例えば、不飽和基を有する反応性ポリオレフィンを水添処理した不飽和基を含まないポリオレフィン、ポリエチレン成分を用いないで製造した不飽和基を含まないポリオレフィンであり、より具体的には、以下の(1)～(3)のポリオレフィンが挙げられ、好ましくは反応性ポリオレフィンと同一のオレフィン種で構成されるポリオレフィンである。

(1) 高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度(LDPE)、LLDPE等のポリエチレン樹脂

(2) アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、炭素数4～12の α -オレフィンの1種以上からなる共重合体、ブロックポリプロピレン等のポリプロピレン樹脂

(3) 炭素数6～28のオレフィン1種以上からなる重合体

【0075】

反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンとの組み合わせは、反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの溶融混合物、パウダー状混合物、ペレット等のドライブレンド混合物、炭化水素溶媒で溶解した溶液又は溶解後、冷却又は再沈殿によって生じた懸濁状態での混合物等が挙げられる。

【0076】

反応性ポリオレフィンと、反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの混合比としては、反応性ポリオレフィン20～100質量%と反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%、好ましくは反応性ポリオレフィン30～100質量%と反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～70質量%、より好ましくは反応性ポリオレフィン40～100質量%と反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～60質量%、さらに好ましくは反応性ポリオレフィン50～100質量%と反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～50質量%である。

反応性ポリオレフィンの含有量が20質量%以上であると、グラフト重合反応後のグラフト共重合体の生成量が上昇し好ましい。反応性ポリオレフィンの含有量が多いほど、グラフト共重合体の生成量が上昇するため、好ましくは、反応性ポリオレフィンの含有量が100質量%である。

また、他の観点から、反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンと同種の熱可塑性樹脂に、本発明のグラフト共重合体を添加して用いる場合、グラフト共重合体が反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン中に十分な量存在し、良好な分散状態であれば、得られる組成物全体へ容易にグラフト共重合体が分散するので好ましい。従って、反応性ポリオ

10

20

30

40

50

レフィン以外のポリオレフィンが80質量%以下であると、当該ポリオレフィンが適正量となり分散性の観点から好ましい。

【0077】

[単量体(a)及び単量体(b)]

単量体(a)は、下記[V]、[VI]、[VII]及び[VIII]から選択される1種以上であり、単独ラジカル重合性に乏しい単量体である。

[V] 無水マレイン酸及びその置換体

[VI] マレイン酸及びそのエステル

[VII] ビニルアルコキシシラン類

[VIII] α -オレフィン

10

【0078】

[V] 無水マレイン酸及びその置換体としては、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジフェニル無水マレイン酸等の無水マレイン酸及びその置換体が挙げられる。

[VI] マレイン酸及びそのエステルとしては、マレイン酸、メチルマレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸モノメチル等のマレイン酸及びそのエステルが挙げられる。

[VII] ビニルアルコキシシラン類としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[VIII] α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等の炭素数2~28の α -オレフィン；イソブテン等の分岐オレフィン類が挙げられる。

20

【0079】

単量体(b)は、下記[I]、[II]、[III]、[IV]、[V]及び[VIII]から選択される1種以上であり、上記単量体(a)とラジカル共重合可能な単量体である。

尚、単量体(a)が[V]、[VI]、[VII]及び[VIII]から選択される2種以上の単量体である場合、単量体(b)の少なくとも1種の単量体が、単量体(a)のいずれか1種の単量体と共重合できればよい。

30

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

[V] 無水マレイン酸及びその置換体

[VIII] α -オレフィン

【0080】

単量体(a)と単量体(b)は互いに異なる単量体である。

例えば単量体(a)が[V]、[VI]、[VII]及び[VIII]から選択される2種以上の単量体である場合、単量体(b)は、単量体(a)のいずれとも重複しない。

40

【0081】

単量体(a)が[V] 無水マレイン酸及びその置換体又は[VI] マレイン酸及びそのエステルである場合、単量体(b)は例えば[V] 無水マレイン酸及びその置換体を除いた以下を用いることができる。

[I] アクリル酸及びその誘導体としては、アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル（ノルマルブチルアクリレートともいう）、アクリル酸ノルマルオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、ステアリルアクリレート等のアクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアクリレート、ポリ（エチレングリコール-n-テトラメチレングリコール）モノアクリレート、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレ

50

ート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート等の分子量30000以下の長鎖ポリアルキレン型グリコール類；アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸と典型金属元素からなるアクリル酸金属塩；エステル残基に酸素、窒素、硫黄、珪素原子を含むアクリル酸エステル類（例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（メタクリロキシプロピルトリメトキシシランともいう）、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の官能基を有するアクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアクリレート、ポリ（エチレングリコール-n-テトラメチレングリコール）モノアクリレート、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート等の水酸基を有する分子量30000以下の長鎖ポリアルキレングリコール類）；アクリルアミド；置換基に酸素、窒素、硫黄、珪素原子を含むN-置換アクリルアミド（例えば、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）-アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシプロピル）-アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のN-置換アクリルアミド）；アクリロニトリルが挙げられる。

10

20

〔II〕メタクリル酸類（メタアクリル酸、及びアクリル酸の α -アルキル置換体）及びその誘導体としては、上記〔I〕アクリル酸及びその誘導体の α 位にメチル基等のアルキル基（好ましくは、炭素数6以下のアルキル基）を有する単量体が挙げられる。

〔III〕ビニルエステル及びその誘導体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソラクトン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ウンデカン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等のビニルエステル及びその誘導体が挙げられる。

〔IV〕スチレン及びその誘導体としては、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類；p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類；p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン類；トリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸等のスチレン及びその誘導体が挙げられる。

30

〔VIII〕 α -オレフィンとしては、単量体（a）で例示した α -オレフィンが挙げられる。

40

【0082】

単量体（a）が〔VIII〕 α -オレフィンである場合、単量体（b）は例えば〔V〕無水マレイン酸及びその置換体を用いることができ、単量体（a）及び単量体（b）の組み合わせの具体例としては、上述の単量体（a）が〔V〕無水マレイン酸及びその置換体であり、単量体（b）が〔VIII〕 α -オレフィンである組み合わせと同様である。

【0083】

単量体（a）が〔VII〕ビニルアルコキシシラン類である場合、単量体（b）は例えば〔I〕アクリル酸及びその誘導体、及び〔IV〕スチレン及びその誘導体を用いることができる。

【0084】

50

好ましい単量体 (a) 及び単量体 (b) の組み合わせとしては、以下が挙げられる。

単量体 (a) が [V] 無水マレイン酸及びその置換体であり、単量体 (b) が [VIII] α -オレフィンである組み合わせであり、より好ましくは単量体 (a) が無水マレイン酸又はマレイン酸であり、単量体 (b) が炭素数 4~28 の α -オレフィンである組み合わせであり、さらに好ましくは単量体 (a) が無水マレイン酸であり、単量体 (b) が炭素数 6~18 の α -オレフィンである組み合わせ。

単量体 (a) が [V] 無水マレイン酸及びその置換体であり、単量体 (b) が [I] アクリル酸及びその誘導体である組み合わせであり、より好ましくは単量体 (a) が無水マレイン酸又はマレイン酸であり、単量体 (b) がアクリル酸又はアクリル酸エステル類である組み合わせであり、さらに好ましくは単量体 (a) が無水マレイン酸であり、単量体 (b) がアクリル酸又はアクリル酸エステル類である組み合わせである。

単量体 (a) が [V] 無水マレイン酸及びその置換体であり、単量体 (b) が [III] ビニルエステル及びその誘導体である組み合わせであり、より好ましくは単量体 (a) が無水マレイン酸であり、単量体 (b) が酢酸ビニルである組み合わせである。

単量体 (a) がビニルアルコキシシラン類であり、単量体 (b) が [I] アクリル酸類及びその誘導体である組み合わせであり、より好ましくは単量体 (a) がビニルトリメトキシシラン又はビニルトリエトキシシランであり、単量体 (b) がアクリル酸エステル類又はアクリロニトリルである組み合わせである。

【0085】

単量体混合物の単量体 (a) 及び単量体 (b) の配合比としては、例えば単量体 (a) / 単量体 (b) が 0.01~0.5 [モル/モル] であり、好ましくは 0.02~0.4 [モル/モル] であり、より好ましくは 0.03~0.35 [モル/モル]

上記単量体 (a) / 単量体 (b) が、0.01未満の場合、グラフト共重合体中の単量体 (a) の含有量が低下し、接着等の性能が低下するおそれがある。一方、単量体 (a) / 単量体 (b) が 0.5超の場合、単量体 (a) が未反応物として残存し、着色等の不具合や製造コストの増加を招くおそれがある。

【0086】

単量体 (a) 及び単量体 (b) からなる単量体混合物の使用量は、反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせ 100質量部に対し、0.2~300質量部であり、好ましくは 1~250質量部であり、より好ましくは 5~200質量部であり、さらに好ましくは 10~180質量部である。

単量体混合物の使用量を反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせ 100質量部に対して 0.2質量部以上とすることで得られるグラフト共重合体中の単量体量が上昇し、相溶化等の機能が発現し易くなる。また、単量体混合物の使用量を 300質量部以下とすることでグラフト反応に関与しない重合体が副生せず好ましい。

【0087】

[ラジカル開始剤]

ラジカル開始剤としては、特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば、各種有機過酸化物、アゾ系化合物等の中から適宜選択して用いることができ、両化合物はともに好適なラジカル開始剤である。

上記有機過酸化物としては、例えばジベンゾイルパーオキシド、ジ-8, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド等のジアシルパーオキシド類、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシノ-3、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3

、3、5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類等が挙げられ、これらの中で、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。アゾ系化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等が挙げられる。

ラジカル開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0088】

ラジカル開始剤の使用量としては、特に制限はなく、グラフト共重合体の所望物性に応じて適宜選定される。

ラジカル開始剤は、反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせ100質量部に対し、0.001~10質量部、好ましくは0.005~5質量部の範囲で用いられる。

【0089】

本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法は、例えばラジカル開始剤を含む反応性ポリオレフィンと単量体(a)を接触させた混合物に単量体(b)を連続的に供給する；又はラジカル開始剤を含む反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせと単量体(a)を接触させた混合物に単量体(b)を連続的に供給することにより実施できる。

20

また、反応性ポリオレフィンと単量体(a)を接触させた混合物に単量体(b)及びラジカル開始剤を連続的に供給する；又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせと単量体(a)を接触させた混合物に単量体(b)及びラジカル開始剤を連続的に供給することによっても実施できる。

【0090】

上記「連続的に供給」とは、単位時間当たりの供給量が常に一定速度である供給；単位時間当たりの供給量が時間的に変化するが途切れることのない供給；並びに単量体又はラジカル開始剤の全量を2~10回程度に分割し、その各々を任意の時間に投入する逐次的な供給を含むものである。

30

供給時間は、供給開始から終了までの時間が10分~12時間の間で設定するとよい。

【0091】

本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法を実施する際、反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせは、溶媒に溶解させてもよく、溶媒を用いずに溶融させてもよい。

【0092】

反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせを溶媒に溶解させて、第1のグラフト共重合体の製造方法を実施する場合、当該溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、混合キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル等の有機カルボン酸エステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。

40

これら溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

【0093】

上記溶媒のうち、1種単独の溶媒を用いる場合、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン等の環状

50

エーテル類が好ましい。

【0094】

上記溶媒を混合溶媒として用いる場合、単量体（a）、単量体（b）、反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンのそれぞれを溶解する溶媒を用いるとよく、これらが均一に溶解するよう予め混合比率を調整して用いると好ましい。

混合溶媒としては、脂肪族炭化水素類及び脂環式炭化水素類から選択される1種以上とカルボン酸エステル類及びケトン類から選択される1種以上の混合溶媒が挙げられ、具体的にはヘキサン／酢酸エチル、ヘキサン／酢酸ブチル、ヘキサン／メチルエチルケトン、並びにヘキサンをヘプタン、デカン、シクロヘキサン又はメチルシクロヘキサンに置き換えた混合溶媒が挙げられる。

10

加えて、上述の単独溶媒の2種以上を組み合わせた混合溶媒、上述の単独溶媒とカルボン酸エステル類ケトン類と組み合わせた混合溶媒を用いることもできる。

2種以上の溶媒からなる混合溶媒の組成は、特定の1種類の溶媒の溶媒全重量に対する割合が、例えば25～75重量%であり、好ましくは30～70重量%であり、より好ましくは35～65重量%である。混合溶媒において、特定の1種類の溶媒の含有割合が25重量%未満又は75重量%超の場合、不溶成分が生じるおそれがある。

【0095】

溶媒中の反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせの濃度は、通常10～80重量%である。

【0096】

20

反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせを溶媒を用いずに溶融させて第1のグラフト共重合体の製造方法を実施する場合、反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの混合物に単量体（a）が溶解できると好ましい。

このような単量体（a）としては、[VIII] α-オレフィン、[VII] ビニルアルコールシラン類が挙げられる。

【0097】

第1のグラフト共重合体の製造方法のグラフト重合時の反応温度は、例えば40～260℃の範囲であり、好ましくは70～260℃、より好ましくは80～250℃、最も好ましくは90～240℃の範囲である。反応温度が40℃未満では溶融流動性に劣り、あるいはグラフト反応速度が低化するおそれがある。一方、反応温度が260℃超では、反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの混合物が熱分解する可能性が高くなり、劣化、着色等が生じるおそれがある。

30

グラフト重合を溶媒を用いて実施する場合、反応温度の実質的な上限温度は、大気圧条件下で溶媒が沸騰する温度に相当し、好ましくは40～180℃、より好ましくは、40～160℃、最も好ましくは50～150℃の範囲である。一方、グラフト重合を溶融状態で実施する場合は、溶媒を用いる場合の制約は無く、40～260℃の範囲で実施できるが、反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの混合物が溶融流動する温度以上であればよい。

【0098】

40

反応時間は、例えば10分～12時間の範囲で設定することができ、好ましくは20分～11時間、より好ましくは30分～10時間である。

反応時間が10分未満では、10分未満ではグラフト反応が十分に完結せず、未反応の単量体等が残存するおそれがある。一方、反応時間が12時間超の場合、反応温度が高温の場合に黄変が生じるおそれがある。

尚、上記「反応時間」は、反応性ポリオレフィン、単量体（a）及び（b）、並びにラジカル開始剤の全量が接触してからの時間であり、供給に必要な時間を含むものではない。

【0099】

グラフト重合は、ルイス酸共存下で実施してもよい。

50

本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法で使用可能なルイス酸としては、下記の化合物が挙げられる。

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

(2) アルミニウム、硼素、亜鉛、スズ、マグネシウム、カルシウム原子からなるルイス酸

【0100】

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

【0101】

グラフト重合反応におけるルイス酸の使用量としては、ルイス酸/単量体(モル/モル)が0.01～1、好ましくは0.05～1、より好ましくは0.1～0.5である。ここで、単量体とは、単量体(a)及び単量体(b)の合計物質量を意味する。

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

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

【0102】

[第2のグラフト共重合体の製造方法]

本発明の第2のグラフト共重合体の製造方法は、(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組み合わせ100質量部、[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上0.2～300質量部、及びラジカル開始剤0.001～10質量部を用いてグラフト重合するグラフト共重合体の製造方法であって、グラフト重合を、温度が140～260℃である均一反応場で実施する。

(1) 炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布(Mw/Mn)が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度($[\eta]$)が0.01～2.5 dl/gである

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

【0103】

本発明の第2のグラフト共重合体の製造方法では、反応性ポリオレフィン、反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン、及び[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上を均一反応場でグラフト重合を実施することで、グラフト重合に関与しない単量体の単独重合体の生成を抑制し、得られるグラフト共重合体の均一性を向上させることができる。また、反応性ポリオレフィン等の原料の組成を均一にできるため、変換効率も向上させること

ができる。

【0104】

本発明の第2のグラフト共重合体の製造方法の「均一反応場」とは、溶融状態でのグラフト重合時（溶融反応）又は溶媒を用いたグラフト重合時において、反応性ポリオレフィン、反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン及び単量体が、溶融又は溶解して相溶している状態を意味する。

【0105】

第2のグラフト共重合体の製造方法を溶融状態で実施する場合は、反応性ポリオレフィンを溶解できる単量体を1成分以上用いることで、溶融反応場の均一性を確保することができる。

反応性ポリオレフィンを溶解できる単量体が、[I]～[IV]から選ばれる単量体であり、これらのうち、好ましくはエステル基の炭素数が4以上のアクリル酸エステル、カルボニル炭素に結合する炭化水素基の炭素数が4以上であるビニルエステル及びその誘導体が挙げられる。

第2のグラフト共重合体の製造方法を溶媒を用いて実施する場合は、第1のグラフト共重合体の製造方法の溶媒を用いることで、均一反応場を確保できる。

【0106】

第2のグラフト共重合体の製造方法で使用する反応性ポリオレフィン、反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン、[I]～[IV]の単量体、ラジカル開始剤等は、第1のグラフト共重合体の製造方法と同様のものを使用できる。

また、第2のグラフト共重合体の製造方法で使用する反応性ポリオレフィン、反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン、[I]～[IV]の単量体、ラジカル開始剤等の添加量は、第1のグラフト共重合体の製造方法と同様である。

【0107】

第2のグラフト共重合体の製造方法は、好ましくは下記(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組み合わせ100質量部と、

下記[I']～[III']から選ばれる単量体を少なくとも含む下記[I]～[IV]から選ばれる単量体1種以上0.2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部存在下で140～260℃でグラフト重合する。

(1) 炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

(2) メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%である

(3) 末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4) 分子量分布(Mw/Mn)が4以下である

(5) デカリン中、135℃において測定した極限粘度([η])が0.01～2.5 dl/gである

[I] アクリル酸及びその誘導体

[II] メタクリル酸類及びその誘導体

[III] ビニルエステル及びその誘導体

[IV] スチレン及びその誘導体

[I'] 炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むアクリル酸エステル及びその誘導体

[II'] 炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むメタクリル酸エステル及びその誘導体

[III'] 炭素数4～20の炭化水素基を残基に含むビニルエステル及びその誘導体

【0108】

[I']、[II']及び[III']の単量体は極性の高い単量体と極性の低い反応性ポリオレフィンの双方を溶解できるため、極性の高い単量体を高濃度で反応系に存在させる

ことが可能となり好ましい。

〔I'〕炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むアクリル酸エステル及びその誘導体としては、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、ステアリルアクリレートが挙げられる。

〔II'〕炭素数4～20の炭化水素基をエステル残基に含むメタクリル酸エステル及びその誘導体としては、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、メタステアリルアクリレートが挙げられる。

〔III'〕炭素数4～20の炭化水素基を残基に含むビニルエステル及びその誘導体としては、ウンデカン酸ビニル、パルチミン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルが挙げられる。

10

【0109】

上記の他、第2のグラフト共重合体の製造方法は、好ましくは下記(1)～(5)を満たす反応性ポリオレフィン20～100質量%、及び前記反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィン0～80質量%との組合わせ100質量部と、

下記〔I〕～〔IV〕から選ばれる単量体1種以上2～300質量部を、ラジカル開始剤0.001～10質量部存在下、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素もしくは環状エーテルである溶媒中、有機カルボン酸エステル及び脂肪族炭化水素からなる混合溶媒中、又は有機カルボン酸エステル、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素からなる混合溶媒中でグラフト重合する。

(1)炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体

20

(2)メソペンタッド分率[mmmm]が30～80モル%である

(3)末端不飽和基を1分子当たり0.5～1.0個有する

(4)分子量分布(M_w/M_n)が4以下である

(5)デカリン中、135℃において測定した極限粘度($[\eta]$)が0.01～2.5 dl/gである

〔I〕アクリル酸及びその誘導体

〔II〕メタクリル酸類及びその誘導体

〔III〕ビニルエステル及びその誘導体

〔IV〕スチレン及びその誘導体

30

【0110】

特定の溶媒を用いる上記グラフト共重合体の製造方法において、用いる溶媒は反応性ポリオレフィン及び単量体の共通溶媒であり、上記溶媒の具体例は本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法の溶媒と同様である。

【0111】

第2のグラフト共重合体の製造方法は、例えばラジカル開始剤を含む反応性ポリオレフィンの溶液又は溶融混合物に単量体を連続的に供給する；又はラジカル開始剤を含む反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせの溶液又は溶融混合物に単量体を連続的に供給することにより実施できる。

40

また、反応性ポリオレフィンに、単量体及びラジカル開始剤を連続的に供給する；又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせに、単量体及びラジカル開始剤を連続的に供給することによっても実施できる。

反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせに用いることができる溶媒は、第1のグラフト共重合体の製造方法の溶媒と同様である。

【0112】

反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせを溶媒に溶解させて第2のグラフト共重合体の製造方法を実施する場合においては、反応スケールによって攪拌状態が変化せずに反応場が一定の均一混

50

合性を示すのであれば、単量体の供給は、反応スケールによらず同一の連続供給で実施することができる。

しかしながら、一般的には反応スケールが増大するに従って、反応場の均一性は低下することから、溶媒系においては、反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの混合物が1 kg以下のスケールでは単量体（及びラジカル開始剤）の供給時間を5分～5時間とし、1 kg超～10 kg未満スケールでは10分～10時間、10 kg超～100 kg未満スケールでは30分～20時間、100 kg超～1000 kg未満スケールでは60分～30時間、1000 kg超～10000 kg未満スケールでは90分～40時間、10000 kg超～100000 kg未満スケールでは120分～50時間とするとよい。

10

【0113】

反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィン及び反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの組み合わせを溶融して第2のグラフト共重合体の製造方法を実施する場合においては、反応場が高粘度であるため、攪拌による均一混合性は、上記の溶媒系と比較して低下してしまう。

溶融系においては、反応性ポリオレフィン、又は反応性ポリオレフィンと反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンの混合物が1 kg以下のスケールでは単量体（及びラジカル開始剤）の供給時間を10分～5時間とし、1 kg超～10 kg未満スケールでは20分～15時間、10 kg超～100 kg未満スケールでは50分～30時間、100 kg超～1000 kg未満スケールでは100分～40時間、1000 kg超～10000 kg未満スケールでは120分～50時間、10000 kg超～100000 kg未満スケールでは180分～60時間とするとよい。

20

【0114】

第2のグラフト共重合体の製造方法のグラフト重合時の反応温度は、140～260℃であり、好ましくは140～250℃、より好ましくは142～250℃、さらに好ましくは145～245℃である。反応温度が140～260℃では、単量体の重合反応速度が上昇し、未反応単量体を大幅に減少することができる。

140～260℃という高温反応では、反応速度が大きいために急激な反応が進行しやすく、単量体の単独重合体が生じるおそれや、押出機のスクリーン詰まりが生じるおそれがあるが、第2のグラフト共重合体の製造方法では、均一な反応場で重合を実施することでこれら問題を解決することができる。

30

【0115】

グラフト重合は、ルイス酸共存下で実施してもよく、使用可能なルイス酸等は第1のグラフト共重合体の製造方法と同様である。

【0116】

[グラフト共重合体]

本発明のグラフト共重合体は、本発明の第1のグラフト共重合体の製造方法、又は第2のグラフト共重合体の製造方法により得られる。

第1のグラフト共重合体の製造方法により得られる本発明の第1のグラフト共重合体は、例えば炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体である反応性ポリオレフィンの連鎖末端及び／又は主鎖ペンダントの不飽和基が、単量体(a)から選ばれる1種以上と単量体(b)から選ばれる1種以上から誘導される共重合連鎖に組み込まれた構造を有するグラフト共重合体である。

40

第2のグラフト共重合体の製造方法により得られる本発明のグラフト共重合体は、例えば[I]、[II]、[III]及び[IV]から選ばれる1種以上の単量体から誘導される主鎖を有し、炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種の単独重合体又は2種以上の共重合体、あるいは炭素数3～28の α オレフィンから選ばれる1種以上の単量体90質量%以上とエチレン10質量%以下との共重合体である反応性ポリオレフィンから誘導さ

50

れる側鎖を有するグラフト共重合体である。

【0117】

本発明の第1のグラフト共重合体及び第2のグラフト共重合体（以下、これらをまとめて本発明のグラフト共重合体という場合がある）のグラフト率は、好ましくは1～150質量％であり、より好ましくは2～130質量％、さらに好ましくは5～100質量％である。

グラフト率が1質量％以上であると、側鎖数が適正で、相溶化、接着等の機能を十分に発揮でき、150質量％以下であると、反応性ポリオレフィン成分が適正で、機能を充分発揮できる。

【0118】

上記グラフト率は、例えば以下のようにして測定することができる。

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

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

また、上記方法に限定されず、不溶のグラフト共重合体成分のNMR測定から定法により決定できる。

【0119】

本発明のグラフト共重合体は、好ましくはデカリン中、135℃において測定した極限粘度〔η〕が0.01～2.5dl/gであり、より好ましくは0.02～2.2、さらに好ましくは0.05～2.0である。

極限粘度〔η〕が0.01dl/g以上であると、樹脂相溶化等の機能が上昇し、2.5dl/g以下であると樹脂への分散性が向上し好ましい。

【0120】

本発明のグラフト共重合体は、重量平均分子量が通常500～400000、好ましくは700～350000、より好ましくは1000～300000、最も好ましくは1500～250000である。

【0121】

本発明のグラフト共重合体の分子量分布（Mw/Mn）は、1.8～6であり、好ましくは1.8～5、より好ましくは1.8～4であり、最も好ましくは1.5～4である。また、適切な反応条件の使用、不飽和基の反応性の制御、反応性ポリオレフィンの1分子あたりの末端不飽和基数の制御等により、グラフト重合以外の副反応を抑制し、さらに分子量分布を下げる事が可能である。

尚、グラフト共重合体の重量平均分子量及び分子量分布の評価は、上述のGPC法を用いることができる。

【0122】

本発明のグラフト共重合体は、好ましくはゲル分率が5重量％以下であり、実質的にゲル成分を含まないことがより好ましい。

ゲル分率は、例えば以下の方法で評価できる。

【0123】

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

酸化防止剤（BHT）0.1質量％を含む溶媒を投入し、沸点下で4時間攪拌しながら溶解する。溶解後、回収した籠を十分真空乾燥し、秤量により不溶部を求める。

不溶部として定義するゲル成分（ゲル分率）は以下の式で算出する。

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

溶媒としては、パラキシレン、トルエン等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

【0124】

本発明のグラフト共重合体の加熱溶融、冷却固化により作製した成形体には、例えば海島構造が存在し、少なくとも粒子径が10～100nmの島部分を含んでいる。

粒子径は好ましくは10～90nmであり、より好ましくは10～80nmである。

【0125】

グラフト共重合体の海島構造は下記方法により評価できる。

グラフト共重合体の融点又はガラス転移温度以上で、熱プレス又は溶媒キャスト法によりフィルムを作成し、定法によりルテニウム染色した試料の透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行い、画像解析又は写真の目視により粒子径を確認する。

【0126】

[本発明の組成物及びその用途]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明のグラフト共重合体を含み、さらに熱可塑性樹脂、フィラー、顔料等を含んでもよい。

上記熱可塑性樹脂としては、以下の樹脂が挙げられる。

（1）ポリエチレン：高密度ポリエチレン（HDPE）、高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）等

（2）エチレン／ α -オレフィン共重合体：エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／プロピレン／ジエン共重合体等のポリオレフィン系ゴム；エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体、エチレン／オクテン共重合体等の直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）

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

（4）ポリプロピレン：アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、メソペンタッド分率[mmm]が30～85モル%の低～中アイソタクチックポリプロピレン等

（5）プロピレン共重合体：エチレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等を共重合成分とした共重合ポリプロピレン

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

（7）炭素数16～28の α -オレフィンから得られる高級ポリ α -オレフィン

（8）ポリシロキサン

（9）石油樹脂

（10）ポリスチレン

（11）ポリアミド、ポリエステル等の縮合系ポリマー

これらのうち、ポリプロピレン、ポリブテンが好ましい。

【0127】

上記無機フィラー及び／又は無機顔料としては、シリカ、アルミナ、ガラス、石英、カリオン、マイカ、タルク、クレイ、水和アルミナ、ウォラストナイト、鉄粉、チタン酸カリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭化珪素、窒化珪素、炭酸カルシウム、カーボンブラック、硫酸バリウム、ボロンバナジウム酸ビスマス、酸化鉄、焼成Fe/Cr、焼成Cu/Cr、焼成Co、Zn、Al等が挙げられる。

有機顔料としては、ジオキサジン、ベンズイミダゾロン、アントラキノン、キナクドリオン、フタロシアニン、イソインドリノン等が挙げられる。

さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、防曇剤等の各種樹脂添加剤、プロセスオイル等を含んでもよい。

【0128】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、上記熱可塑性樹脂／本発明のグラフト共重合体（質量部／質量部）の含有比は、通常、100/0.1～100/50程度であり、好ましくは100/0.5～100/45、より好ましくは100/1.0～100/40で

10

20

30

40

50

ある。

グラフト共重合体が0.1質量部以上であると、大きい改質効果を得ることができ、グラフト共重合体が50質量部以下であると、樹脂成分が有する物性を向上させることができる。

【0129】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、無機フィラー及び有機無機顔料／グラフト共重合体（質量部／質量部）の含有比は、通常、100／0.1～100／5000程度であり、好ましくは100／0.05～100／4000であり、より好ましくは100／0.08～100／3000である。

グラフト共重合体の質量部が0.01以上であると、大きい改質効果を得ることができ、5000質量部を超えると無機フィラーの表面処理に関与しないグラフト共重合体が増加し、物性が低下するおそれがある。

【0130】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の具体例は以下の通りである。

無機フィラーの表面処理を行う場合は、無機フィラー／グラフト共重合体（質量部／質量部）が、通常100／0.05～100／20程度であり、好ましくは100／0.1～100／1.5、より好ましくは100／0.5～100／10である。さらに、マスターバッチを作製する場合は、通常、100／5～100／500程度、好ましくは100／10～100／450であり、より好ましくは100／20～100／400である。

【0131】

上記無機フィラー表面処理物やマスターバッチは、定法により熱可塑性樹脂等に希釈混練し、各種成形体の製造に用いることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、単軸、二軸の溶融混練、溶融押出機、バッチ式の溶融混練等の通常の溶融混練によって製造できる。

【実施例】

【0132】

製造例1

〔反応性ポリオレフィンの製造〕

攪拌機付きの内容積20Lのステンレス製反応器に、n-ヘプタンを24L/h、トリイソブチルアルミニウムを15mmol/h、及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートと（1,2'-ジメチルシリレン）（2,1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライドとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンとを質量比1：2：20で接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で6μmol/hで連続供給した。

重合温度を83℃に設定し、反応器の気相部の水素濃度を0.86ル％、反応器内の全圧を0.7MPa・Gに保つように、プロピレン及び水素を連続供給し、重合反応を行った。

得られた重合溶液に、安定剤であるイルガノックス1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）をその含有割合が500質量ppmになるように添加し、溶媒であるn-ヘプタンを除去して、低結晶性ポリプロピレンを得た。この低結晶性ポリプロピレンをアンダーウオーターカットにより樹脂ペレットとした。

得られた低結晶性ポリプロピレンのメソペンタッド分率[mmmm]は45モル％であり、末端不飽和基数は0.95個／分子であり、重量平均分子量(Mw)は45600で分子量分布(Mw/Mn)1.8であり、デカリン中、135℃において測定した極限粘度([η])が0.41dl/gであった。また、ビニリデン基の全末端不飽和基に占める割合は、98モル％であった。

尚、上記末端不飽和基数は以下の方法により求めた。以下の製造例も同様である。

¹H-NMR測定より得られるδ4.8～4.6(2H)に出現する末端ビニリデン基に基づいて、末端ビニリデン基の含有量(C)(モル％)を算出した。さらに、ゲルパー

10

20

30

40

50

ミエーションクロマトグラフ (GPC) より求めた数平均分子量 (M_n) とモノマー分子量 (M) から、下記式により末端ビニリデン基の 1 分子当り数を算出した。

$$\text{末端ビニリデン基の 1 分子当り数 (個)} = (M_n / M) \times (C / 100)$$

【0133】

製造例 2

〔反応性ポリオレフィンの製造〕

攪拌機付きの内容積 20 L のステンレス製反応器に、 n -ヘプタンを 24 L/h、トリイソブチルアルミニウムを 15 mmol/h、及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートと (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンとを質量比 1 : 2 : 20 で接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で 6 μ mol/h で連続供給した。重合温度を 67 °C に設定し、反応器の気相部の水素濃度を 0.74 vol%, 反応器内の全圧を 0.75 MPa・G に保つように、プロピレン及び水素を連続供給し、重合反応を行った。

得られた重合溶液に、安定剤であるイルガノックス 1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) をその含有割合が 500 質量 ppm になるように添加し、溶媒である n -ヘプタンを除去して、低結晶性ポリプロピレンを得た。この低結晶性ポリプロピレンをアンダーウオーターカットにより樹脂ペレットとした。

得られた低結晶性ポリプロピレンのメソペンタッド分率 [mmmm] は 46 モル%であり、末端不飽和基数は 0.97 個/分子であり、重量平均分子量 (M_w) は 131000 で分子量分布 (M_w/M_n) 1.9 であり、デカリン中、135 °C において測定した極限粘度 ($[\eta]$) が 0.91 dl/g であった。また、ビニリデン基の全末端不飽和基に占める割合は、98 モル%であった。

【0134】

実施例 1

〔グラフト共重合体の製造〕

攪拌装置、温度計及び投入口を備えた 300 ml のセパラブルフラスコに、製造例 1 で製造した末端不飽和ポリオレフィン (反応性ポリオレフィン) を 80.0 g 投入し、乾燥窒素を流通し十分窒素置換した。以下の反応は全て窒素雰囲気下で実施した。加熱したオイルバスにセパラブルフラスコを浸漬し末端不飽和ポリオレフィンを溶融した後、攪拌しながら温度 160 °C に制御した。予め用意したアクリル酸 2-エチルヘキシル 10.1 g、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3.4 g、ターシャリブチルクミルパーオキシド 0.22 g の混合溶液を 35 分間で一定速度で投入した。投入終了後、15 分間反応してグラフト共重合体を製造した。製造したグラフト共重合体の未反応物を除去するため、窒素の供給を停止し、約 2 mmHg で、2 時間減圧乾燥した。溶融状態でステンレス製バットに回収し冷却後、窒素下で保存した。

【0135】

上記グラフト重合における、単量体転化率は以下のようにして測定した。

反応終了後、ただちに反応混合物を少量採取し、トルエンに溶解した。これに、メタノールを投入してポリマー成分を析出させた。メタノールトルエン混合液を遠心分離し、ポリマー成分と溶液成分に分離した。得られた溶液成分についてガスクロマトグラフィー分析を行い、未反応単量体量を定量することで単量体転化率を算出した。

【0136】

得られたグラフト共重合体の B 粘度を測定したところ、4630 mPa・S であった。

上記 B 粘度は、JISK-6862 に準拠して 190 °C で溶融したグラフト共重合体をブルックフィールド型粘度計で測定した。粘度計には、東機産業 (株) 製 TVB-10 型粘度計、M2 ローター (No 21) を用い、H-2 型少量サンプルアダプタを使用した。

【0137】

得られたグラフト共重合体について、その均一性及び透明性を以下の方法で評価した。結果を表 1 に示す。表 1 から分かるように、得られたグラフト共重合体は優れた均一性を

有し、且つ透明であった。

【0138】

100ml ガラス瓶に、得られたグラフト共重合体10gを入れ、さらにノルマルヘプタン40gを加えた後、60℃のブロックヒーターで加熱しながら30分間攪拌した。室温まで冷却した溶液（固形分20重量%）約1gを、アルミ箔にバーコーター（#12）で塗布し、180℃の空気オーブンで1分間乾燥し、室温で十分に冷却固化させた。

得られた塗膜の状態を観察し、白濁が無く、目視で検出できるゲル状物が $5 \times 5 \text{ cm}^2$ の視野に10個以下である場合を「○」と評価し、白濁が認められ、目視で検出できるゲル状物が $5 \times 5 \text{ cm}^2$ の視野に10個を超える場合を「×」と評価した。

尚、グラフト共重合体が反応性ポリオレフィン以外のポリオレフィンを含む場合は、均一性は以下の方法で評価できる。

グラフト共重合体を200℃で溶融し、180℃に加熱制御したホットプレート上のアルミ基盤上にグラフト共重合体溶融物を約1gを投下し、バーコーター（#12）で塗布してホットプレートから取り外し、冷却により得られる固化した皮膜を観察する。

【0139】

得られたグラフト共重合体を180℃の溶融熱プレスで、50mm四方で厚さ1mmの溶融シートを作製し、この溶融シートを25℃に制御した冷却プレスで5分間冷却してシートを作製した。このシートを黒色の平面に置き、目視による観察を実施し、白濁が認められない場合を「透明」と評価し、白濁が認められる場合を「不透明」と評価した。

【0140】

実施例2

攪拌装置、温度計及び投入口を備えた5リットルのセパラブルフラスコに、製造例1で製造した末端不飽和ポリオレフィンを1100g投入し、乾燥窒素を流通し十分窒素置換した。以下の反応は全て窒素雰囲気下で実施した。これに脱水トルエン2.4リットルを投入し温度を80℃に制御して攪拌しながら溶解し、単量体（a）として無水マレイン酸77.2gを投入し溶解するまで攪拌した。

単量体（b）としてノルマルブチルアクリレート220g及び、アクリル酸60.6g、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル10.0gを含むトルエン溶液200ミリリットルを調製した。このトルエン溶液を、反応器内温が82℃を超えないように7時間かけて滴下した。滴下終了後更に3時間反応し、反応混合物を回収しトルエンを除去した。未反応単量体を除去するため、120℃で減圧乾燥を24時間行ってグラフト共重合体を製造した。

【0141】

反応溶液に残存した単量体のガスクロマトグラフィーによる定量の結果、得られたグラフト共重合体の無水マレイン酸、ノルマルブチルアクリレート、アクリル酸含有量はそれぞれ5.1重量%、15.0重量%、4.0重量%であった。また、得られたグラフト共重合体のB粘度は120000mPaSであった。

また、得られたグラフト共重合体の均一性及び透明性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0142】

実施例3

攪拌装置及び投入口を有するガラス製0.5リットルのセパラブルフラスコを十分乾燥した後、窒素雰囲気下とした。これに製造例1で製造した末端不飽和ポリオレフィンを100g、無水マレイン酸2.31gを投入した。これに脱水処理した酢酸エチル96.5gを投入し室温で攪拌を開始した。これに脱水ヘプタン96.2gを投入した。オイルバスを用いて沸騰状態（内温80.6℃）になる様に加熱した。これにアクリル酸16.1g、アゾビスイソブチロニトリル1.02g、脱水酢酸エチル13.6gから成る均一溶液を115分間かけ一定の速度で投入した。投入終了後更に180分間反応を続行した。反応終了後、反応混合物の液部に存在する未反応単量体をガスクロマトグラム法で定量した結果、無水マレイン酸の転化率は95.2%、アクリル酸の転化率は99.0%以上で

あった。また、反応混合液を加温減圧により液部を除去し、140℃で8時間減圧して白色のグラフト共重合体を回収した。

【0143】

得られたグラフト共重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 888 cm^{-1} に存在するビニリデン基に基づく吸収が認められないことから、グラフト反応が効率的に進行したことを確認した。得られたグラフト共重合体のB粘度は33500 mPa sであった。

また、得られたグラフト共重合体の均一性及び透明性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0144】

実施例4

アクリル酸16.1 gの代わりに、単量体(b)としてアクリル酸14.0 g及びアクリル酸2-エチルヘキシル5.0 gの混合物を用い、実施例3と同様にして白色のグラフト共重合を得た。

その結果、無水マレイン酸の転化率は95.55%、アクリル酸の転化率は99.0%以上、アクリル酸2-エチルヘキシルの転化率は99%以上であった。また、得られたグラフト共重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 888 cm^{-1} に存在するビニリデン基に基づく吸収が認められないことから、グラフト反応が効率的に進行したことを確認した。

また、得られたグラフト共重合体の均一性及び透明性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0145】

実施例5

攪拌装置、還流ライン及び投入口を有するガラス製0.3リットルのセパラブルフラスコを十分乾燥した後、窒素雰囲気下とした。これに製造例1で製造した末端不飽和ポリオレフィン90 gをフラスコに投入し、120℃で溶融した。溶融を確認した後に攪拌を開始し、ビニルトリメトキシシラン(Bp=123℃)3.0 gを投入し、加熱して反応温度を160℃とした。これに予め用意したアクリル酸2-エチルヘキシル10.0 g、ジクミルパーオキシド0.90 gを含む均一溶液を、120分かけて一定速度で投入した。投入終了後さらに60分間反応を続行してグラフト共重合体を製造した。

反応終了後、室温に冷却し、多量のトルエンを投入して均一溶液とした後、液部に存在する未反応単量体をガスクロマトグラム法で定量した。その結果、ビニルトリメトキシシランの転化率は85.5%、アクリル酸2-エチルヘキシルの転化率は99.0%以上であった。

得られたグラフト共重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 888 cm^{-1} に存在するビニリデン基に基づく吸収はほぼ消失していることから、グラフト反応が効率的に進行したことを確認した。また、得られたグラフト共重合体の均一性及び透明性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0146】

比較例1

攪拌装置及び投入口を有するガラス製0.5リットルのセパラブルフラスコを十分乾燥した後、窒素雰囲気下とした。製造例1で製造した末端不飽和ポリオレフィンを100 g、無水マレイン酸2.31 gを投入した。これに脱水処理した酢酸エチル96.5 g、アクリル酸16.1 gを投入し室温で攪拌を開始した。さらに脱水ヘプタン96.2 gを投入した。オイルバスを用いて沸騰状態(内温80.6℃)になる様に加熱した。これにアゾビスイソブチロニトリル1.02 g及び脱水酢酸エチル13.6 gから成る均一溶液を115分間かけ添加し、反応器を冷却又は加熱しながら激しく沸騰しないように温度を調整した。投入終了後、180分間反応してグラフト共重合体を製造した。

反応終了後、液部に存在する未反応単量体をガスクロマトグラム法で定量した結果、無水マレイン酸の転化率は35.5%、アクリル酸の転化率は98.0%であった。また、

10

20

30

40

50

グラフト共重合体は反応混合液を加温減圧により液部を除去し、130℃で8時間減圧して回収したところ、グラフト共重合体は黄変した。また、グラフト共重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 888 cm^{-1} に存在するビニリデン基に基づく吸収が残存することから、グラフト反応の効率は低いことを確認した。得られたグラフト共重合体の均一性及び透明性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0147】

参考例

窒素置換した攪拌装置付きのガラス製反応器に製造例2で製造した末端不飽和ポリオレフィン100gを投入し170℃で溶融して150rpmの回転速度で攪拌した。これに、アクリル酸13.5g、グリシジルメタクリレート3.5g、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサシラン〔日油株式会社製 商品名：パーヘキサ25B〕1.01gからなる均一溶液を20分かけて滴下した。滴下した単量体溶液は、溶融した末端不飽和ポリオレフィンに溶解することなく反応が進行した。

滴下終了後、10分間反応した後、反応混合物を回収した。得られた反応混合物を目視により観察したところ、均一に溶解しないゲル状物が大量に生成していることを認められた。

得られたグラフト共重合体の均一性及び透明性を実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0148】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	参考例
単量体 転化率 [mol%]	MPTS ≥99.0	MA 95.9	MA 95.20	MA 95.6	VTMS 85.5	MA 35.5	GMA 97.0
	2-EHA ≥99.0	n-BA ≥99.0	AA ≥99.0	AA ≥99.0	2-EHA ≥99.0	AA 98.0	AA 97.0
	—	AA 95.0	—	2-EHA ≥99.0	—	—	—
B粘度 [mPaS]	4630	120000	33350	32000	5100	28000	—
均一性	○	○	○	○	○	○	×
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明

MPTS: Methacryloxypropyltrimethoxysilane

2-EHA: 2-Ethylhexyl acrylate

MA: Maleic anhydride

n-BA: n-Butyl acrylate

AA: Acrylic acid

VTMS: Vinyl trimethoxysilane

GMA: Glycidyl methacrylate

【0149】

実施例6

〔熱可塑性樹脂組成物及び成形体の製造〕

(1) 押出組成物の製造

窒素置換した攪拌装置付きの混合器に、製造例 2 で製造した末端不飽和ポリオレフィン 1.3 kg を仕込み、室温で攪拌しながらアクリル酸 2-エチルヘキシル 176 g、グリシジルメタクリレート 45 g、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサシ[日油株式会社製 商品名: パーヘキサ 25B] 13.1 g からなる均一溶液を投入して攪拌した。6 時間後、ペレット表面に濡れのない流動性の良好な含浸ペレットを得た。

この含浸ペレットの全量と市販ポリプロピレン 558 g [J 232WA プライムポリマー社製 ランダム PP MFR=1.5] をドライブレンドした。

【0150】

(2) 熔融反応押出

東洋精機製ラボプラストミル(20 mm φ、L/D=27)を用いバレル温度 170 °C、ダイス温度 150 °C、回転数 100 rpm の条件で、上記(1)の組成物を用いて熔融反応押出しを実施した。

熔融ストランドは約 25 °C の水浴に導き、冷却固化したストランドをペレタイザーにより切断し、連続してグラフト共重合体組成物ペレットを製造した。

【0151】

(3) ポリカーボネート組成物の製造

東洋精機製ラボプラストミル(内容量 50 ml)に上記(2)のグラフト共重合体組成物 20 質量部、末端水酸基を有するポリカーボネート[ビスフェノール A とホスゲンを原料として製造されたもの、粘度平均分子量(M_v)=16500、OH 基量 0.92 個/分子] 80 質量部からなる全量 55 g を投入し、250 °C、100 回転/分で 10 分間混練し、ポリカーボネート組成物を製造した。得られた組成物は光沢に優れていた。

得られたポリカーボネート組成物をルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡観察を実施した。得られた写真を図 1 に示す。

観察の結果、観測された分散状態は良好であった。

【0152】

比較例 2

グラフト共重合体組成物ペレットに代え、製造例 2 で製造した末端不飽和ポリオレフィン 1.3 kg と市販ポリプロピレン 558 g [J 232WA プライムポリマー社製 ランダム PP MFR=1.5] をドライブレンドしたものを用いた他は実施例 6(3)と同様にしてポリカーボネート組成物を製造した。

得られたポリカーボネート組成物は光沢がなく、表面の肌荒れが大きく脆いものであった。

得られたポリカーボネート組成物をルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡観察を実施した。得られた写真を図 2 に示す。

観察の結果、実施例 6 のポリカーボネート組成物と比べて分散性が大きく低下していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0153】

本発明のグラフト共重合体又は当該グラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物は、プラスチック材料、紙、木材等と高接着性を有するシーラントとして、ポリオレフィンの改質剤、例えば無機フィラー、染料、極性ポリマー、極性ワックス、木粉、金属等との相溶特性、機械物性、流動性を改良させたポリオレフィンを得るための改質剤として、あるいはポリオレフィンの表面処理剤、プライマー処理剤、コーティング剤成分等として有用である。

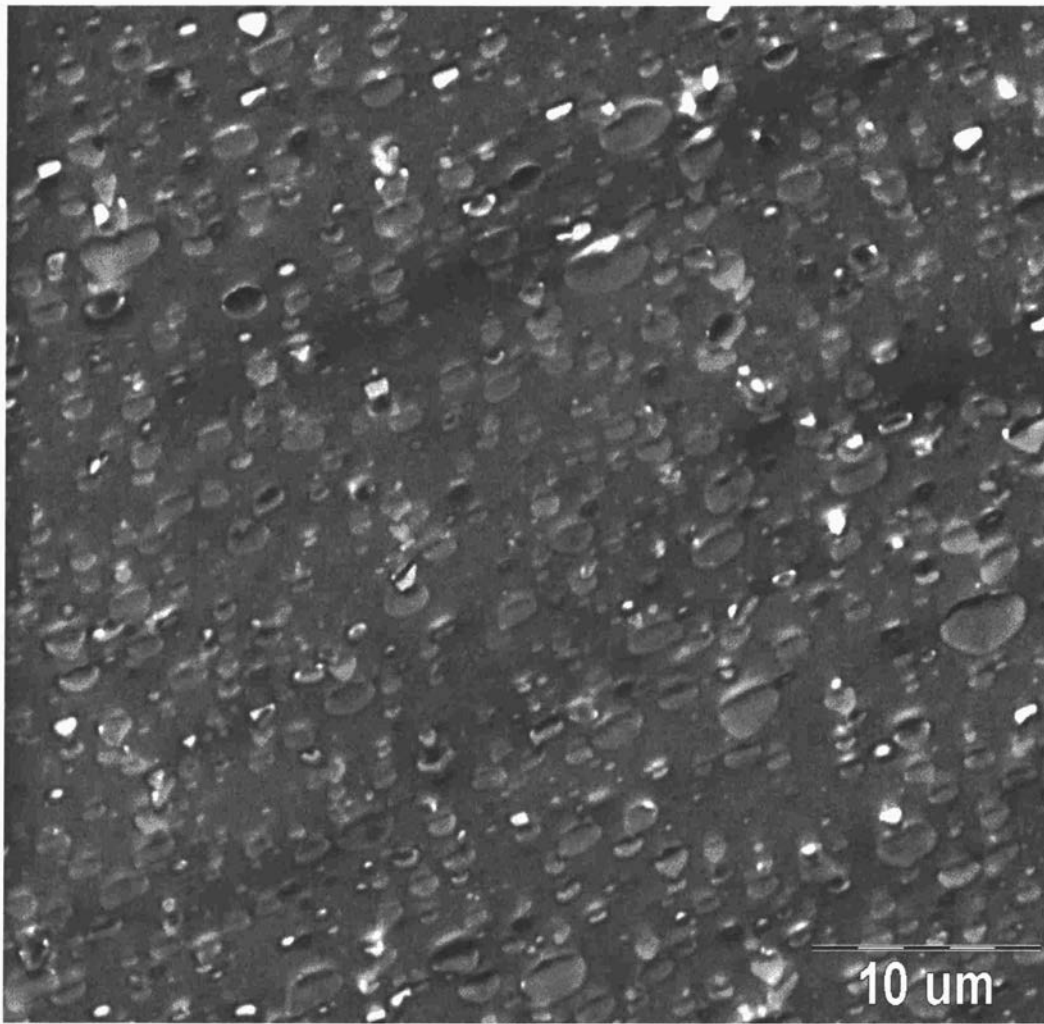
10

20

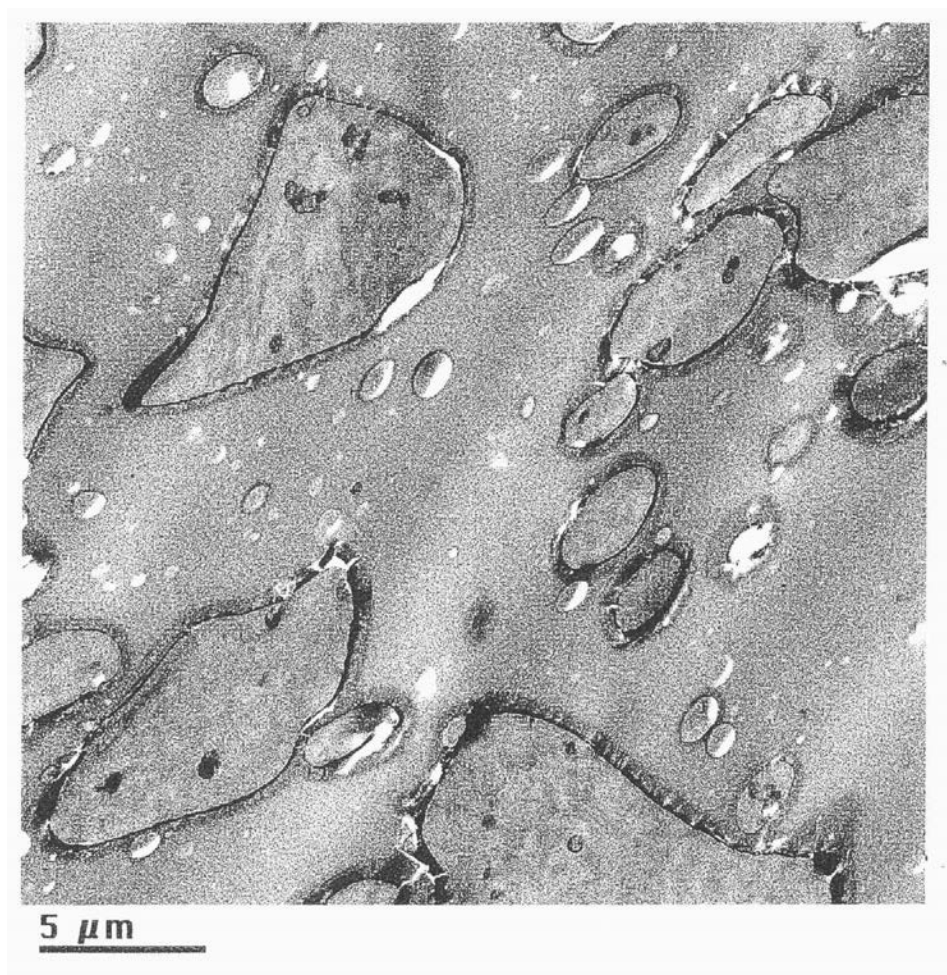
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 AA11 BA01 BA05 BA19 BA24 BA27 BA34 BA35 BA43 BB03
BB04 CA02 DA02 DA08 DA19 DB05 DB13 DB24 DB25 GA02