

(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2006-36914

(P2006-36914A)

(43) 公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 222/40	(2006.01)	CO8F 222/40		4J011
CO8F 2/00	(2006.01)	CO8F 2/00	A	4J100
CO8F 210/00	(2006.01)	CO8F 210/00		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-218646 (P2004-218646)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成16年7月27日 (2004.7.27)	(72) 発明者	内田 良樹 三重県四日市市富田2-7-7
		(72) 発明者	猪飼 陽二郎 三重県四日市市大矢知町487-1
		Fターム(参考)	4J011 AA05 BA03 BB01 BB04 BB06 DA04 4J100 AA06Q AM43P AM45P AM47P AM48P CA04 DA01 DA22 DA47 DA62 FA19 FA37

(54) 【発明の名称】 マレイミド・オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、透明性、機械特性に優れ、高マレイミド残基単位含量を有する均一組成のマレイミド・オレフィン共重合体を得ることができる製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素数2～4個のオレフィン単量体、特にイソブテン、特定のマレイミド単量体、特にフェニルマレイミド、ラジカル重合開始剤及び溶剤を仕込みラジカル重合反応を開始しマレイミド・オレフィン共重合体を製造する際に、重合反応中のオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)を重合開始時の仕込みオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)の1～1.5倍の範囲内に維持するようにマレイミド単量体を断続又は連続的に添加するマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法。

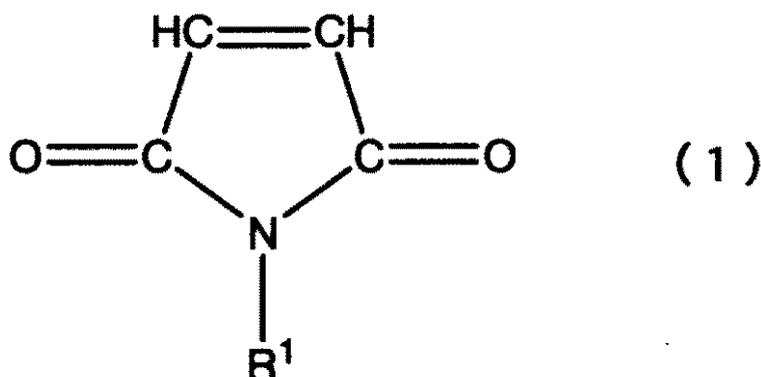
【選択図】 選択図なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 2 ~ 4 個のオレフィン単量体、下記一般式 (1) で示されるマレイミド単量体、ラジカル重合開始剤及び溶剤を仕込みラジカル重合反応を開始しマレイミド・オレフィン共重合体を製造する際に、重合反応中のオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) を重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) の 1 ~ 1.5 倍の範囲内に維持するようにマレイミド単量体を断続又は連続的に添加することを特徴とするマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法。

【化 1】



10

20

(ここで、 R^1 は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示す。)

【請求項 2】

重合反応開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) が 0.8 ~ 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載のマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項 3】

得られるマレイミド・オレフィン共重合体中のマレイミド残基単位が 55 ~ 65 モル% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項 4】

オレフィン単量体がイソブテンであり、一般式 (1) で示されるマレイミド単量体が N - フェニルマレイミドであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載のマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、透明性及び機械特性に優れたマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、高マレイミド残基単位含量を有する均一組成のマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

マレイミド共重合体は透明性、耐熱性及び機械特性に優れ、光学材料、電子部品等の幅広い用途に利用されており、一般的にラジカル共重合反応により製造され、その製造方法として多くの製造方法が提案されている (例えば特許文献 1 ~ 4 参照。)

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 2971939 号

【特許文献 2】特開昭 58 - 162616 号公報

【特許文献 3】特開平 02 - 051514 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 067825 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1に提案の方法においては、ビニル系単量体を仕込み重合を開始した後、マレイミド単量体をビニル系単量体の重合速度より遅い速度で均一に重合系に添加する事が行われているが、該方法によれば重合初期にビニル系単量体の単独重合体が生成し得られる重合体は透明性が悪化するという課題を有する。

【0005】

また、特許文献2～3に提案された方法もマレイミド共重合体の共重合組成制御に関するものではあるが、重合反応の進行と共に共重合体の共重合組成分布が広がるという課題を有する。

10

【0006】

さらに、特許文献4に提案された方法は、芳香族ビニル単量体の存在する重合系にマレイミド単量体と残りの芳香族ビニル単量体を徐々に供給しマレイミド共重合体の共重合組成分布の幅を制御するものではあるが、脂肪族ビニル単量体に関してはなんら記載されていない上に、該方法により得られる共重合体は芳香族ビニル単量体を用いることから耐熱性は向上するが、脆いという課題を有するものである。

【0007】

そこで、本発明は、耐熱性、透明性及び機械特性に優れ、高マレイミド残基単位含量を有する均一組成のマレイミド・オレフィン共重合体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、マレイミド・オレフィン共重合体を製造する際、重合反応中のオレフィン単量体/マレイミド単量体の比率を特定の範囲内に制御することにより、均一組成の共重合体が見出し、本発明を完成するに至った。

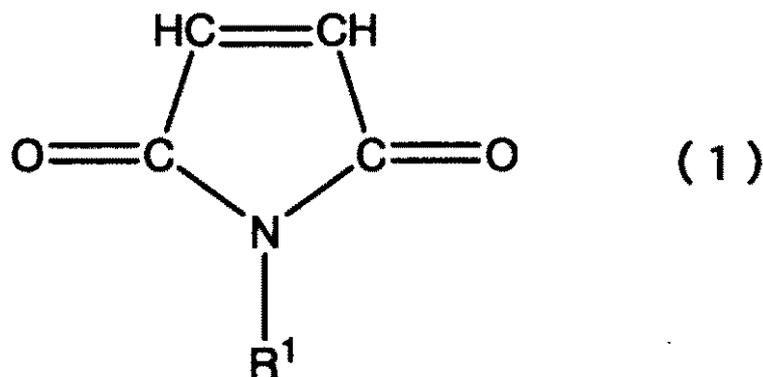
【0009】

即ち、本発明は、炭素数2～4個のオレフィン単量体、下記一般式(1)で示されるマレイミド単量体、ラジカル重合開始剤及び溶剤を仕込みラジカル重合反応を開始しマレイミド・オレフィン共重合体を製造する際に、重合反応中のオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)を重合開始時の仕込みオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)の1～1.5倍の範囲内に維持するようにマレイミド単量体を断続又は連続的に添加することを特徴とするマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法に関するものである。

30

【0010】

【化1】



40

(ここで、 R^1 は水素、炭素数1～6のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示す。)

以下に、本発明について詳細に説明する。

【0011】

50

本発明は、炭素数 2 ~ 4 個のオレフィン単量体、一般式 (1) で示されるマレイミド単量体、ラジカル重合開始剤及び溶剤を仕込みラジカル重合反応を開始しマレイミド・オレフィン共重合体を製造する際に、重合反応中のオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) を重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) の 1 ~ 1 . 5 倍の範囲内に維持するようにマレイミド単量体を断続又は連続的に添加するマレイミド・オレフィン共重合体の製造方法に関するものである。ここで、R¹ は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基を示し、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等を挙げることができ、炭素数 1 ~ 6 のシクロアルキル基としては、例えばシクロブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。そして、炭素数が 6 を越えるアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基である場合、排除体積効果が大きく共重合反応が進行し難く共重合体を得ることが困難となる。また、重合反応中のオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) が重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) の 1 . 5 倍を越える場合、得られるマレイミド・オレフィン共重合体の組成分布が広がるために、透明性、機械特性に劣るマレイミド・オレフィン共重合体となる。一方、重合反応中のオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) が重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体 (モル比) の 1 倍未満である場合、共重合反応の反応速度が低下し生産性が低下したり、得られるマレイミド・オレフィン共重合体の分子量が低下したりする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

本発明に用いられる炭素数 2 ~ 4 個のオレフィン単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、1 - ブテン、2 - ブテン、イソブテン等が挙げられ、その中でも容易に高分子量を有し、耐熱性、透明性、機械特性に優れるマレイミド・オレフィン共重合体を得られることから、イソブテンが好ましい。また、該オレフィン単量体は、1 種または 2 種以上組み合わせる用いることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明に用いられるマレイミド単量体としては、上記一般式 (1) で示されるマレイミド単量体であれば如何なるものを用いることも可能であり、例えば N - マレイミド、N - メチルマレイミド、N - プロピルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - ヘキシルマレイミド、N - シクロプロピルマレイミド、N - シクロブチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミド等が挙げられ、その中でも、容易に耐熱性、機械特性に優れたマレイミド・オレフィン共重合体を得られることから N - フェニルマレイミドが好ましい。また、該マレイミド単量体は、1 種または 2 種以上組み合わせる用いることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシネオデカネート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス - (2 - ブチロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、1, 1' - アゾビス - (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル) 等のアゾ系開始剤が挙げられる。該ラジカル重合開始剤は仕込み段階、昇温中、反応中に適宜添加すればよい。また、ラジカル重合反応を行う際の重合温度は、該ラジカル重合開始剤の分解温度に応じて適宜設定すればよく、一般的には 40 ~ 120 の範囲で行うことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明に用いられる溶剤としては、ラジカル重合反応が可能な重合溶媒でよく、公知の重合溶媒を用いることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4 - ジオキサン、

1, 3 - ジオキソラン、シクロヘキセンオキシド等の環状エーテル類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；酢酸エステル類又は芳香族溶媒とアルコールの混合溶媒等が挙げられる。そして、溶剂量としては、特に効率よく、耐熱性、透明性及び機械特性に優れ、高マレイミド残基単位含量を有する均一組成のマレイミド・オレフィン共重合体を得られることから、該オレフィン単量体及び該マレイミド単量体の総単量体量に対して2～5倍の重量であることが好ましい。

【0016】

オレフィン単量体とマレイミド単量体のラジカル共重合反応においては、単量体の共重合反応性比が異なるために、共重合反応の進行と共に得られる共重合体の共重合組成が変化し、得られる共重合体は、耐熱性、透明性及び機械特性に劣るものとなり、その傾向は特に高マレイミド残基単位含量を有する共重合体で顕著になる。そこで、本発明の製造方法は、耐熱性、透明性及び機械特性に優れるより高マレイミド残基単位含量を有するマレイミド・オレフィン共重合体を製造するために、重合反応中のオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)を重合開始時の仕込みオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)の1～1.5倍の範囲内に維持するものであり、その際にマレイミド単量体を断続又は連続的に添加するものである。

10

【0017】

本発明の製造方法においては、生産効率よく耐熱性、透明性及び機械特性に優れるより高マレイミド残基単位含量を有するマレイミド・オレフィン共重合体を製造することが可能となることから、重合開始時の仕込みオレフィン単量体/マレイミド単量体(モル比)が0.8～2の範囲内であることが好ましい。

20

【0018】

本発明の製造方法を実施する際の攪拌翼としては特に制限はなく、例えばフルゾーン翼、マックスブレンド翼、ファウドラ-翼、パドル翼、ブルマージン翼等の各種攪拌翼が用いられる。

【0019】

本発明の製造方法により得られるマレイミド・オレフィン共重合体は、耐熱性、透明性及び機械特性に優れる高マレイミド残基単位含量を有するマレイミド・オレフィン共重合体であり、特にマレイミド残基単位55.0～65.0モル%を含有するマレイミド・オレフィン共重合体であることが好ましく、更に組成分布が平均組成の上下2.0モル%以内であるマレイミド・オレフィン共重合体であることが好ましい。この際のマレイミド・オレフィン共重合体の組成分布は、生成物を分別して測定してもよく、また重合開始後から終了までの微少時間毎に反応器内のマレイミド単量体量及びオレフィン単量体量を測定して各時間毎の共重合体の組成を求めてもよい。

30

【0020】

本発明の製造方法により得られるマレイミド・オレフィン共重合体は、成形性、機械特性、色相等に優れることから、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、GPCという。)を用い、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMP)を溶媒とし40℃の温度で測定した際の標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量(Mw)が $1.5 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^5$ であることが好ましい。また、分子量の調節は、単量体濃度、ラジカル重合開始剤量、重合温度等の条件設定により調整することが可能である。また、連鎖移動剤の添加により調整してもよく、そのような連鎖移動剤としては、例えばラウリルメルカプタン、硫黄等の硫黄化合物；アミン、尿素等の窒素化合物；ベンズアルデヒド等のアルデヒド類； α -メチルスチレンのダイマー等が例示できる。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明の製造方法により、耐熱性、透明性、機械特性に優れ、高マレイミド残基単位含量を有する均一組成のマレイミド・オレフィン共重合体を得ることができる。

【実施例】

50

【0022】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0023】

～反応中の未反応単量体量及び共重合組成の定量～

反応器中から15分毎にサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、商品名GC-9A）により未反応単量体量の測定を行い、共重合組成を算出した。

【0024】

～得られた共重合体の構造確認～

得られた共重合体の構造確認は、¹H-NMR（日本電子製、商品名JSX）の測定により行った。 10

【0025】

～重量平均分子量（Mw）の測定～

N-メチル-2-ピロリドンを溶媒としてGPC（東ソー株式会社製、商品名HLC-8020GPC）を用いて40で測定し、得られた溶出曲線により標準ポリスチレン換算値として測定した。

【0026】

実施例1

マックスブレンド型攪拌機、窒素導入管、オレフィン導入管、1L圧力容器、温度計、サンプリング管および脱気管の付いた3Lオートクレーブ中にN-フェニルマレイミド35.9g（2.07モル）、ラジカル重合開始剤として71重量% t-ブチルパーオキシピバレート溶液0.9gおよび重合溶媒としてメチルエチルケトン59.5gを仕込み、窒素で数回パージした後、オレフィン導入管から液化イソブテン11.6g（2.07モル）を仕込み、60まで昇温して反応を行った。 20

【0027】

そして、反応器中から15分毎にサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィーにより未反応単量体量の測定を行いながら、1時間毎に反応器中の未反応単量体比であるイソブテン/N-フェニルマレイミド比を測定し、表1に示す量のN-フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを1L圧力容器から添加した。N-フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを添加した際のそれぞれの未反応オレフィン単量体/未反応マレイミド単量体のモル比を表3に示す。その結果、それぞれの時点における未反応オレフィン単量体/未反応マレイミド単量体のモル比は、重合開始時の仕込みオレフィン単量体/マレイミド単量体のモル比の1～1.5倍の範囲内であった。 30

【0028】

重合反応終了後、該重合溶液を大量のメタノールに加えて共重合体を沈澱させ、100減圧乾燥により共重合体パウダー41.8gを回収し、共重合体組成及び重量平均分子量の測定を行った。

【0029】

得られた共重合体は、N-フェニルマレイミド残基単位64.0モル%を含有するN-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体であった。また、組成の経時変化として表7に示すように該N-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体は、マレイミド残基単位含有率が平均値の上下2.0モル%以内と安定しており、均一な組成を有するものであった。該N-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体の評価結果を表5に示す。 40

【0030】

実施例2

仕込みイソブテン/N-フェニルマレイミド（モル比）=1を仕込みイソブテン/N-フェニルマレイミド（モル比）=1.4とし、1時間毎のN-フェニルマレイミドとメチルエチルケトンの追加量を表1に示す量とした以外は、実施例1と同様の方法により、共重合体の製造を行った。N-フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを添加した際のそれぞれの未反応オレフィン単量体/未反応マレイミド単量体のモル比を表3に示す。そ 50

の結果、それぞれの時点における未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比は、重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体のモル比の 1 ~ 1.5 倍の範囲内であった。

【0031】

得られた共重合体は、N - フェニルマレイミド残基単位 60.7 モル% を含有する N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体であった。また、組成の経時変化として表 7 に示すように該 N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体は、マレイミド残基単位含有率が平均値の上下 2.0 モル% 以内と安定しており、均一な組成を有するものであった。該 N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体の評価結果を表 5 に示す。

【0032】

実施例 3

仕込みイソブテン / N - フェニルマレイミド (モル比) = 1 を仕込みイソブテン / N - フェニルマレイミド (モル比) = 2.0 とし、1 時間毎の N - フェニルマレイミドとメチルエチルケトンの追加量を表 1 に示す量とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、共重合体の製造を行った。N - フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを添加した際のそれぞれの未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比を表 3 に示す。その結果、それぞれの時点における未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比は、重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体のモル比の 1 ~ 1.5 倍の範囲内であった。

【0033】

得られた共重合体は、N - フェニルマレイミド残基単位 57.7 モル% を含有する N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体であった。また、組成の経時変化として表 7 に示すように該 N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体は、マレイミド残基単位含有率が平均値の上下 2.0 モル% 以内と安定しており、均一な組成を有するものであった。該 N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体の評価結果を表 5 に示す。

【0034】

比較例 1

1 時間毎の N - フェニルマレイミドとメチルエチルケトンの追加量を 2 時間毎ごとに表 2 に示す量とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、共重合体の製造を行った。N - フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを添加した際のそれぞれの未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比を表 4 に示す。その結果、それぞれの時点における未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比は、重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体のモル比の 1 ~ 1.5 倍を外れる時点が存在した。

【0035】

得られた共重合体は、N - フェニルマレイミド残基単位 63.3 モル% を含有する N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体であった。また、組成の経時変化として表 7 に示すように該 N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体は、マレイミド残基単位含有率が平均値の上下 2.0 モル% を外れる成分が 8 重量% 存在し、組成分布の広いものであった。該 N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体の評価結果を表 6 に示す。

【0036】

比較例 2

1 時間毎の N - フェニルマレイミドとメチルエチルケトンの追加量を 2 時間毎ごとに表 2 に示す量とした以外は、実施例 2 と同様の方法により、共重合体の製造を行った。N - フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを添加した際のそれぞれの未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比を表 4 に示す。その結果、それぞれの時点における未反応オレフィン単量体 / 未反応マレイミド単量体のモル比は、重合開始時の仕込みオレフィン単量体 / マレイミド単量体のモル比の 1 ~ 1.5 倍を外れる時点が存在した。

【0037】

得られた共重合体は、N - フェニルマレイミド残基単位 59.7 モル% を含有する N - フェニルマレイミド・イソブテン共重合体であった。また、組成の経時変化として表 7 に

10

20

30

40

50

示すように該N-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体は、マレイミド残基単位含有率が平均値の上下2.0モル%を外れる成分が7.6重量%存在し、組成分布の広いものであった。該N-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体の評価結果を表6に示す。

【0038】

比較例3

1時間毎のN-フェニルマレイミドとメチルエチルケトンの追加量を2時間毎ごとに表2に示す量とした以外は、実施例3と同様の方法により、共重合体の製造を行った。N-フェニルマレイミド及びメチルエチルケトンを添加した際のそれぞれの未反応オレフィン単量体/未反応マレイミド単量体のモル比を表4に示す。その結果、それぞれの時点における未反応オレフィン単量体/未反応マレイミド単量体のモル比は、重合開始時の仕込みオレフィン単量体/マレイミド単量体のモル比の1~1.5倍を外れる時点が存在した。

【0039】

得られた共重合体は、N-フェニルマレイミド残基単位56.9モル%を含有するN-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体であった。また、組成の経時変化として表7に示すように該N-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体は、マレイミド残基単位含有率が平均値の上下2.0モル%を外れる成分が7.9重量%存在し、組成分布の広いものであった。該N-フェニルマレイミド・イソブテン共重合体の評価結果を表6に示す。

【0040】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
初期仕込量 (g)	PMI	359	300	239
	IB	116	136	155
	MEK	595	595	595
	PBPV	0.9	0.9	0.9
1時間後の追加量 (g)	PMI	62	64	68
	MEK	93	96	102
2時間後の追加量 (g)	PMI	42	82	50
	MEK	63	123	75
3時間後の追加量 (g)	PMI	29	70	38
	MEK	44	105	57
重合開始時の単量体比 IB/PMI (モル比)		1.0	1.4	2.0
重合温度 (°C)		60	60	60
重合時間 (h)		4	4	4

(注) PMI : N-フェニルマレイミド

IB : イソブテン

MEK : メチルエチルケトン

PBPV : t-ブチルパーオキシピバレート溶液

【0041】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
初期仕込量 (g)	PMI	359	300	239
	IB	116	136	155
	MEK	595	595	595
	PBPV	0.9	0.9	0.9
2 時間後の追加量 (g)	PMI	88	100	101
	MEK	132	150	152
4 時間後の追加量 (g)	PMI	45	53	59
	MEK	68	80	89
6 時間後の追加量 (g)	PMI	26	30	37
	MEK	39	45	56
重合開始時の単量体比 IB/PMI (モル比)		1.0	1.4	2.0
重合温度 (°C)		60	60	60
重合時間 (h)		8	8	8

(注) PMI : N-フェニルマレイミド

IB : イソブテン

MEK : メチルエチルケトン

PBPV : t-ブチルパーオキシピバレート溶液

【0042】

【表 3】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
単量体組成 IB/PMI (モル比)	重合開始時	1.00	1.40	2.00
	1 時間後	1.29	1.90	2.90
	2 時間後	1.24	1.81	2.85
	3 時間後	1.19	1.72	2.68
	4 時間後	1.15	1.65	2.54
	重合開始時の 1.0 ~ 1.5 倍に相当する比	1.00 ~ 1.50	1.40 ~ 2.10	2.00 ~ 3.00

【0043】

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
単量体組成 I B / P M I (モル比)	重合開始時	1. 0 0	1. 4 0	2. 0 0
	2 時間後	1. 6 2	2. 7 3	4. 8 2
	4 時間後	1. 3 5	2. 1 3	3. 5 3
	6 時間後	1. 2 3	1. 8 4	2. 8 9
	8 時間後	1. 1 5	1. 6 6	2. 6 3
	重合開始時の 1. 0 ~ 1. 5 倍に相当する比	1. 0 0 ~ 1. 5 0	1. 4 0 ~ 2. 1 0	2. 0 0 ~ 3. 0 0

10

【 0 0 4 4 】

【表 5】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリマー組成 P M I 含量 (モル%)	1 時間後	6 3. 8	6 0. 5	5 7. 6
	2 時間後	6 4. 0	6 0. 7	5 7. 8
	3 時間後	6 4. 1	6 0. 8	5 7. 7
	4 時間後	6 4. 5	6 1. 1	5 7. 6
	平均値	6 4. 0	6 0. 7	5 7. 7
平均組成 ± 2. 0 モル% 以外の含量 (重量%)		0. 0	0. 0	0. 0
収量 (g)		4 1 8	3 7 5	3 6 1
重量平均分子量 (万)		1 9. 3	2 2. 2	2 4. 5

20

【 0 0 4 5 】

【表 6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリマー組成 P M I 含量 (モル%)	0 ~ 2 時間	6 3. 0	5 9. 5	5 5. 8
	2 ~ 4 時間	6 3. 6	5 9. 8	5 7. 1
	4 ~ 6 時間	6 3. 6	5 9. 4	5 8. 2
	6 ~ 8 時間	6 4. 2	6 1. 0	5 9. 5
	平均値	6 3. 3	5 9. 7	5 6. 9
平均組成 ± 2. 0 モル% 以外の含量 (重量%)		8. 0	7. 6	7. 9
収量 (g)		4 9 2	4 7 3	4 4 4
重量平均分子量 (万)		1 7. 0	1 9. 5	2 0. 9

30

【 0 0 4 6 】

【表 7】

