

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4076397号  
(P4076397)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8J 7/04	(2006.01)	CO8J 7/04	C E S B
CO9D 123/14	(2006.01)	CO9D 123/14	
CO9D 123/26	(2006.01)	CO9D 123/26	
CO8F 255/02	(2006.01)	CO8F 255/02	

請求項の数 16 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2002-244666 (P2002-244666)
(22) 出願日	平成14年8月26日 (2002.8.26)
(65) 公開番号	特開2004-83686 (P2004-83686A)
(43) 公開日	平成16年3月18日 (2004.3.18)
審査請求日	平成17年4月18日 (2005.4.18)

(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(74) 代理人	110000257 特許業務法人志成特許事務所
(74) 代理人	100068065 弁理士 長谷川 一
(74) 代理人	100077436 弁理士 松田 寿美子
(74) 代理人	100077078 弁理士 近藤 久美
(74) 代理人	100082186 弁理士 南野 雅明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリプロピレン系塗装成形体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記の塗料成分(A)を、基材(B)に塗装したことを特徴とするポリプロピレン系塗装成形体。

塗料成分(A)：下記(1)、(2)及び(3)の特性を有し、かつ下記要件<1>を満たすプロピレン系重合体からなる主鎖と、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はカルボン酸エステル基を含む側鎖とからなる極性基含有プロピレン系重合体を含有してなる塗料成分。

(1) シングルサイト触媒によって製造されたこと

(2) 98%におけるヘプタンに10重量%の濃度で溶解した際に、その不溶分が1重量%以下であること

(3) アイソタクチックブロック及び非晶性ブロックの両者を含むステレオブロック構造を有すること

<1>該ステレオブロック構造が、mmmmで表されるペントッドに帰属されるピークのピークトップのケミカルシフトを21.8 ppmとした際に、19.8~22.2 ppmの範囲に現れる10種類のペントッドに属するピークの総面積Sに対する、21.8 ppmをピークトップとするピークの面積S<sub>1</sub>の比率(S<sub>1</sub>/S)が20~60%であること

基材(B)：結晶性ポリプロピレン及びエラストマー成分からなる樹脂組成物の成形体。

## 【請求項2】

基材(B)が、さらに無機フィラー成分を含有するものである請求項1に記載のポリブ

10

20

ロピレン系塗装成形体。

【請求項 3】

ステレオブロック構造が、下記要件 <2> を満たす請求項 1 又は 2 に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

<2> 21.5 ~ 21.7 ppm にピークトップを有するピーク (mmmr) の面積を  $S_2$  としたとき、 $S_1$  と  $S_2$  の関係が、 $4 + 2S_1 / S_2 > 5$  を満たすこと。

【請求項 4】

プロピレン系重合体からなる主鎖が、下記 (4) の特性を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

(4) 25 におけるトルエンに 10 重量 % の濃度で溶解した際に、その不溶分が 1 重量 % 以下である

【請求項 5】

プロピレン系重合体からなる主鎖が、下記 (5) の特性を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

(5) GPC で測定した重量平均分子量  $M_w$  が 5,000 ~ 100 万である

【請求項 6】

プロピレン系重合体からなる主鎖が、その重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  との比 ( $M_w / M_n$ ) が  $M_w / M_n < 20$  である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 7】

結晶性ポリプロピレンが、プロピレン単独重合体又はプロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレン共重合体部からなるプロピレン・エチレンブロック共重合体である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 8】

エラストマー成分が、エチレン - オレフィン共重合体、エチレン - オレフィン・ジエン 3 元共重合体、スチレン系共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 9】

無機フィラー成分が、タルク、マイカ、ガラス繊維及びウイスカーフラットからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 10】

基材 (B) が、結晶性ポリプロピレン 51 ~ 99 重量 % 及びエラストマー成分 1 ~ 49 重量 % からなる樹脂組成物の成形体である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 11】

基材 (B) が、結晶性ポリプロピレンとエラストマー成分との合計量 100 重量部に対して無機フィラー成分 1 ~ 80 重量部からなる樹脂組成物の成形体である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 12】

プロピレン単独重合体の MFR が 2 ~ 300 g / 10 分である請求項 7 に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 13】

プロピレン・エチレンブロック共重合体のプロピレン単独重合体部が 50 ~ 95 重量 % 、プロピレン・エチレン共重合体部が 5 ~ 50 重量 % であって、該プロピレン単独重合体部の MFR が 10 ~ 500 g / 10 分である請求項 7 に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

【請求項 14】

プロピレン・エチレンブロック共重合体のプロピレン単独重合体部が 60 ~ 90 重量 % 、プロピレン・エチレン共重合体部が 10 ~ 40 重量 % 、該プロピレン単独重合体部の M

10

20

30

40

50

F R が 10 ~ 500 g / 10 分、かつエラストマー成分の密度が 0.889 g / cm<sup>3</sup> 以下である請求項 13 に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

**【請求項 15】**

塗料成分 (A) が、極性基含有プロピレン系重合体を溶解度パラメーターが 11 (c a 1 / cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> 以下の溶剤に 1 重量 % 以上溶解した塗料組成物である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

**【請求項 16】**

シングルサイト触媒が架橋基を有する C<sub>1</sub>-対称性アンサーメタロセン錯体である請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のポリプロピレン系塗装成形体。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【0001】**

**【発明の属する技術の分野】**

本発明はポリプロピレン系塗装成形体に関する。詳しくは、極性基含有プロピレン系重合体を含有してなる塗料成分にてエラストマー含有結晶性ポリプロピレン成形体を塗装してなるポリプロピレン系塗装成形体に関する。

**【0002】**

20

**【従来の技術】**

プロピレン単独重合体、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレン共重合体部からなるプロピレン・エチレンブロック共重合体等のプロピレン系樹脂にエラストマーを含有させたプロピレン系樹脂組成物は、軽量であるばかりでなく、機械的物性、成形性、リサイクル特性に優れるため、幅広い工業部品用途に使用されている。しかしながら、母材となるプロピレン系重合体は、いわゆる極性基を持たない構造なので、意匠性を高めるための塗装時に、塗膜密着性が低いという欠点を有している。この欠点を改善するために、該プロピレン系樹脂組成物の成形体表面を、薬剤などで化学的に処理したり、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理などの手法を用いて表面を酸化処理するといった種々の手法が試みられてきた。しかしながら、これらの方法では、特殊な装置が必要であるばかりでなく、塗装性や塗膜密着性の改良効果に関しても十分であるとは言えない。

**【0003】**

一方、比較的簡便な方法で、プロピレン系樹脂組成物に良好な塗装性や塗膜密着性を付与するための工夫として、いわゆる塩素化ポリプロピレンを含む塗料成分が開発してきた。塩素化ポリプロピレンは、一般にトルエンやキシレンのような有機溶媒に可溶であり、しかも、基材となるプロピレン系樹脂組成物との密着性が比較的良好である。したがって、該塩素化ポリプロピレンの炭化水素溶液を、基材となるプロピレン系樹脂組成物表面に塗布し、溶媒を除去するという比較的簡単な手法で、プロピレン系樹脂組成物の塗装性や塗膜密着性を改良することが知られている。なお、塩素化ポリプロピレンを、さらに極性モノマーのグラフト共重合により変性した変性塩素化ポリプロピレンは、塗装性や塗膜密着性の改良効果がさらに優れていることが知られている。

30

**【0004】**

しかしながら、該変性物は、塩素原子を含有するために、樹脂のリサイクルや、焼却にともなう有害物質の発生の観点で問題があり、塩化ビニル樹脂と同じようにその使用が社会的問題となっており、加えて塩素を含有する樹脂は耐候性に劣る等の課題も残されている。そこで、塩素化ポリプロピレンについても、塩化ビニル樹脂同様、塩素のようなハロゲンを含有しない代替樹脂の開発が強く望まれている。更に塩素を含有する樹脂は耐候性に劣る等の課題が存在する。そこで塩素化ポリプロピレンについても、塩化ビニル樹脂と同じように、塩素のようなハロゲンを含有しない代替樹脂の開発が強く求められている。

40

**【0005】**

この様な課題を解決する手法として、一方で塩素を含まない樹脂の開発も行われてきた。例えば特公昭 44-958 号公報には、特定の割合のマレイン酸またはその無水物で変性した無定型ポリプロピレン重合体を溶剤に溶かした処理剤が開示されている。ここで無定型ポリプロピレン重合体とは、場合によってはアタクチックポリプロピレンおよび共重合

50

体中に少なくとも約20モル%プロピレンユニットを含有し、少なくとも一種の共重合モノマーとプロピレンの共重合体からなる無定型の重合体である。また類似の処理剤として特開平8-217835号公報に、非晶質ポリプロピレンまたは非晶質プロピレン・1-ブテン共重合体に炭素数3~10の不飽和カルボン酸類がグラフト共重合した非晶質重合体が開示されている。このようなグラフト変性体を用いた場合、一般的の変性プロピレン系樹脂に比べ溶解性は向上し塗装性は優れているものの、依然として常温での溶媒への溶解性が低く、べたつき性がありかつ塗膜密着性に劣っている。このため、表面処理剤、塗料成分としては、先述の塩素化ポリプロピレン、もしくは変性塩素化ポリプロピレンが現状では比較的優れているとされている。

【0006】

10

したがって、プロピレン系樹脂組成物を基材とする成形体に、塩素化ポリプロピレン、もしくは変性塩素化ポリプロピレンを塗布した塗装成形体は、リサイクル性や焼却時の環境問題があり、その他の非晶質オレフィンのグラフト変性体を塗布した塗装成形体は、取扱い性（溶媒へ溶解性）やべたつきなどの品質面で問題があり、求められる性能を満たすものが得られていなかった。

【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決し、塩素のようなハロゲンを含有せず、べたつき性が無く溶媒への溶解性にも優れ、かつ良好な塗膜密着性を発現する、新規な塗料成分を塗布した、ポリプロピレン系塗装成形体を提供するものである。

20

【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記の塗料成分（A）を、基材（B）に塗装したことを特徴とするポリプロピレン系塗装成形体に存する。

塗料成分（A）：下記（1）、（2）及び（3）の特性を有し、かつ下記要件<1>を満たすプロピレン系重合体からなる主鎖と、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はカルボン酸エステル基を含む側鎖とからなる極性基含有プロピレン系重合体を含有してなる塗料成分。

(1) シングルサイト触媒によって製造されたこと

30

(2) 98 におけるヘブタンに10重量%の濃度で溶解した際に、その不溶分が1重量%以下であること

(3) アイソタクチックブロック及び非晶性ブロックの両者を含むステレオブロック構造を有すること

<1> 該ステレオブロック構造が、mmmmで表されるペントッドに帰属されるピークのピークトップのケミカルシフトを21.8ppmとした際に、19.8~22.2ppmの範囲に現れる10種類のペントッドに属するピークの総面積Sに対する、21.8ppmをピークトップとするピークの面積S<sub>1</sub>の比率（S<sub>1</sub>/S）が20~60%であること

基材（B）：結晶性ポリプロピレン及びエラストマー成分からなる樹脂組成物の成形体

【0009】

40

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## &lt;I&gt; 塗料成分（A）

本発明の塗料成分（A）を構成する重合体は、極性基含有プロピレン系重合体であり、該重合体は、下記の特性を有するプロピレン系重合体からなる主鎖と、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はカルボン酸エステル基（以下これらを総称して「極性基」ということがある。）を含む側鎖とから構成される。

以下、プロピレン系重合体からなる主鎖（以下単に「主鎖」と略称することがある。）について説明するに、該主鎖は多数の特性を有するが重要な特性は、下記（1）~（3）であり、更に特性（4）~（7）がこれに付加される。

50

(1) シングルサイト触媒によって製造されたこと

(2) 98 におけるヘプタンに 10 重量 % の濃度で溶解した際に、その不溶分が 1 重量 % 以下であること。

(3) アイソタクチックブロック及び非晶性ブロックの両者を含むステレオブロック構造を有すること

<1> 該ステレオブロック構造が、mmmmで表されるペントッドに帰属されるピークのピークトップのケミカルシフトを 21.8 ppm とした際に、19.8 ~ 22.2 ppm の範囲に現れる 10 種類のペントッドに属するピークの総面積 S に対する、21.8 ppm をピークトップとするピークの面積 S<sub>1</sub> の比率 (S<sub>1</sub> / S) が 20 ~ 60 % であること

【0010】

10

特性 (1) シングルサイト触媒によって製造されたこと

塗料成分 (A) に含まれる極性基含有プロピレン系重合体の主鎖は、シングルサイト触媒により重合する方法によって得られるものである。シングルサイト触媒は、リガンドのデザインによりミクロタクティシティを制御できること、比較的分子量の低い重合体を容易に製造できること、そして特に重合体の分子量分布や立体規則性分布がシャープであることなどがその特徴として挙げられる。分子量分布や立体規則性分布が不規則であると溶解性に差ができ、部分的に不溶なものができる可能性がある。

シングルサイト触媒のなかでも、メタロセン触媒がミクロタクティシティを精密に制御できる点で好適に用いられる。メタロセン系触媒は、以下に示すように、メタロセン化合物 ([a] 成分) と共に触媒 ([b] 成分) を必須成分とする。

【0011】

20

メタロセン化合物 ([a] 成分) としては、遷移金属含有の架橋基を有する C<sub>1</sub>-対称性アンサ - メタロセン (ansa-metallocene) が好ましい。非架橋のメタロセンも本発明のプロピレン系重合体の製造に適用可能であるが、一般に、架橋基を有するアンサ - メタロセンの方が熱安定性などに優れているため、特に工業的な見地から好ましい。

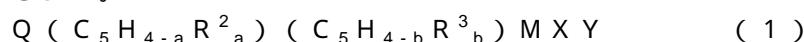
本発明に用いられる遷移金属含有の架橋基を有するアンサ - メタロセンは、共役 5 員環配位子を有する架橋された 4 族遷移金属化合物の C<sub>1</sub>-対称性を有するメタロセンである。

このような遷移金属化合物は、公知であり、それを - オレフィン重合用触媒成分として使用することも知られている。

【0012】

30

[a] 成分のメタロセン化合物は、下記一般式 (1) で表され、かつ、C<sub>1</sub>-対称性を有する化合物である。また、該一般式で表される複数のメタロセン化合物を混合して用いてもよい。



一般式 (1) において、Q は 2 つの共役 5 員環配位子を架橋する結合性基を、M は周期表 4 族遷移金属を、X および Y は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の酸素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の窒素含有炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のリン含有炭化水素基または炭素数 1 ~ 20 のケイ素含有炭化水素基を、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する 2 個の R<sup>2</sup> および / または R<sup>3</sup> がそれぞれ結合して 4 ~ 10 員環を形成してもよい。a 及び b は、それぞれ独立して、0 ≤ a ≤ 4, 0 ≤ b ≤ 4 を満足する整数である。

【0013】

40

上記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物の中でも、特にジクロロ [ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (2,4-ジメチル-4H-1-アズレニル)] ハフニウムが最も好ましく、更にはジクロロ [ジメチルゲルミレン (シクロペントジエニル) (2,4-ジメチル-4H-1-アズレニル)] ハフニウムやジクロロ [ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (2,4-ジメチル-4H-1-アズレニル)] ハフニウム

50

も好適な触媒である。

【0014】

なお、メタロセン化合物としては、複数の異なる構造を有する化合物の混合物を用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに、公知の三塩化チタンを主成分とする固体触媒やマグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分として含有する担体担持型触媒を補助的に用いることもできる。また、重合の第1段階終了時や第2段階の重合開始前に、新たに[a]成分を追加して用いてもよい。

【0015】

本発明において[b]成分として用いられる共触媒としては、必須成分として(1)有機アルミニウムオキシ化合物、(2)[a]成分の遷移金属と反応して[a]成分をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、(3)ルイス酸、及び(4)ケイ酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機ケイ酸塩、からなる群より選択される一種以上の物質を用いる。

10

【0016】

本発明のプロピレン系重合体主鎖の製造で、共触媒[b]成分の他に任意成分[c]として有機アルミニウム化合物を用いてもよい。具体的にはトリアルキルアルミニウム、またはハロゲンもしくはアルコキシ含有アルキルアルミニウム、または、水素含有有機アルミニウム化合物である。これらのうち、特に好ましいのはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムである。これら任意成分は2種以上組み合わせて用いてもよい。また、重合開始後等に、新たに任意成分[c]を追加してもよい。

20

【0017】

メタロセン系触媒は、[a]成分、[b]成分、任意の[c]成分の接触によって得られるが、その接触方法については特に限定がない。この接触は、触媒調製時だけでなく、プロピレンの予備重合時または重合時に行ってもよい。

触媒各成分の接触時、または接触後にプロピレン重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させるか、もしくは接触させてもよい。

接触は窒素等の不活性ガス中で行ってもよいし、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。これらの溶媒は、水や硫黄化合物などの被毒物質を除去する操作を施したものを使用するのが好ましい。接触温度は、-20乃至使用する溶媒の沸点の間で行い、特には、室温から使用する溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。

30

【0018】

触媒各成分の使用量に特に制限はないが、[b]成分として、ケイ酸塩を除くイオン交換性層状化合物、または無機ケイ酸塩を用いる場合は、[b]成分1gあたり[a]成分が0.0001~10mmol、好ましくは0.001~5mmolであり、[c]成分が0~10,000mmol、好ましくは0.01~100mmolである。また、[a]成分中の遷移金属と[c]成分中のアルミニウムの原子比が1:0~1,000,000、好ましくは、1:0.1~100,000となるように制御することが、重合活性などの点で好ましい。

40

このようにして得られた触媒は、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒で洗浄して使用してもよいし、洗浄せずに用いてもよい。

洗浄の際に、必要に応じて新たに[c]成分を組合せて用いてもよい。この際に用いられる[c]成分の量は、[a]成分中の遷移金属に対する[c]成分中のアルミニウムの原子比で1:0~10,000になるようにするのが好ましい。

【0019】

触媒として、プロピレンを予備的に重合し、必要に応じて洗浄したものを使用することもできる。この予備重合は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。

50

プロピレンの重合反応は、プロパン、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の不活性炭化水素や液化プロピレンの液体の存在下あるいは不在下に行われる。これらのうち、上述の不活性炭化水素の存在下で重合を行うのが好ましい。

【0020】

具体的には、[a]成分と[b]成分、もしくは[a]成分、[b]成分および[c]成分の存在下に、プロピレン重合体を製造する。重合温度、重合圧力および重合時間に特に制限はないが、通常は、以下の範囲から生産性やプロセスの能力を考慮して、最適な設定を行うことができる。すなわち、重合温度は、通常0～150℃、好ましくは20～100℃、重合圧力は、0.1～100MPa、好ましくは、0.3～10MPa、さらに好ましくは、0.5～4MPa、重合時間は、0.1～10時間、好ましくは、0.3～7時間、さらに好ましくは0.5～6時間の範囲から選ばれる。

10

【0021】

プロピレン系重合体からなる主鎖は、プロピレンを単量体とする単独重合体、又はプロピレンを主成分とする共重合体である。プロピレンの単独重合体とは、プロピレン含量が実質100重量%の重合体を意味する。プロピレンを主成分とする共重合体とは、わずかな量の他の単量体を共重合成分として含有するものである。本発明においてプロピレン含量は通常95重量%以上、好ましくは99.5重量%以上、さらに好ましくは99.9重量%以上である。プロピレン含量が95重量%未満であるとアイソタクチックプロックが成長しにくく、基材に対する塗膜密着性が低下する傾向が認められる。プロピレンの共重合体は単独重合体に較べてヘプタン、トルエン等の溶剤への溶解性が増大する特徴がある。

20

【0022】

上記共重合成分としては、オレフィン性二重結合を有するモノマー、例えば、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、スチレンおよびこれらの誘導体の中から好適なものを選択することができる。これらのうち、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテンが好ましく、エチレンおよびブテンがさらに好ましい。

【0023】

特性(2) 98におけるヘプタンに10重量%の濃度で溶解した際に、その不溶分が1重量%以下であること

30

特性(1)で述べたシングルサイト触媒を使用して製造されたプロピレン系重合体主鎖は、その溶解性が通常の高立体規則性アイソタクチックポリプロピレンに比べ非常に優れており、沸騰ヘプタン(98℃)に10重量%濃度で溶解した際に、その不溶成分がその重合体全量の1重量%以下である。好ましくは0.1重量%以下であり、さらに好ましくは不溶成分が無い状態である。不溶成分が1重量%を超える場合は、溶解性が不足するため、塗膜の肌荒れや平滑性などの塗装性能が低下する傾向があり、さらに塗装工程における作業性が低下する傾向がある。

測定方法としては、例えば次のように所定温度・所定濃度で溶解した溶液をその温度付近にて(温度が高い場合によっては熱時濾過)濾過し、その時用いた濾紙もしくはSUS製金網(あらかじめ重量を測ってある)を乾燥し、不溶分の重量を測定する方法が用いられる。

40

【0024】

特性(3) アイソタクチックプロック及び非晶性プロックの両者を含むステレオプロック構造を有すること

プロピレン系重合体からなる主鎖は、上記の如く(1)及び(2)で表されるように、特定の触媒で製造された、ヘプタン不溶分の少ないものである。中でも、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルによって規定される特性(3)を有するものが好ましい。この特性(3)は、プロピレン系重合体主鎖中に結晶性の高いプロックと非晶性の高いプロックがバランス良く共存し、かつ、結晶性の高いプロックがアイソタクチック性に富む構造となっていることを

50

表す。つまり、重合体中に結晶性の高いブロックが多すぎると溶媒への溶解性が悪化するので、結晶性の高いブロックと非晶性の高いブロックのバランスが重要であり、このバランスを表す指標の一部として、<sup>13</sup>C - NMRスペクトルによって規定される要件が適用されるのである。

#### 【0025】

本発明における<sup>13</sup>C - NMRスペクトルの測定方法は、下記の通りである。

試料350～500mgを、10mmのNMR用サンプル管中で、約2.2mlのオルトジクロロベンゼンを用いて完全に溶解させる。次いで、ロック溶媒として約0.2mlの重水素化ベンゼンを加え、均一化させた後、130でプロトン完全デカップリング法により測定を行う。測定条件は、フリップアングル90°、パルス間隔5T<sub>1</sub>以上(T<sub>1</sub>はメチル基のスピン-格子緩和時間のうち最長の値)とする。プロピレン系重合体において、メチレン基およびメチン基のスピン-格子緩和時間はメチル基のそれよりも短いので、この測定条件では、すべての炭素の磁化の回復は99%以上である。なお、定量精度を上げるため、<sup>13</sup>C核の共鳴周波数として125MHz以上のNMR装置を使用し、20時間以上の積算を行うのが好ましい。

#### 【0026】

ケミカルシフトは、頭-尾(head to tail)結合からなるプロピレン単位連鎖部の10種類のペントッド(mmmm, mmmr, rmmr, mmrr, mmrm, rmrr, rmrm, rrrrr, rrrrm, rrmm)のうち、メチル分岐の絶対配置がすべて同一である、すなわち、mmmmで表されるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基にもとづくピークのケミカルシフトを21.8ppmとして設定し、これを基準として他の炭素ピークのケミカルシフトを決定する。この基準では、例えば、その他のプロピレン単位5連鎖の場合、第3単位目のメチル基にもとづくピークのケミカルシフトはおおむね次のようにになる。

ペンタッド	ピークのケミカルシフト (ppm)	ピーク面積	
mmmm	(設定) 21.8	$S_1$	
mmmr	21.5~21.7	$S_2$	10
rmmr	21.3~21.5		
mmrr	21.0~21.1		
mmrm	20.8~21.0		
rmrr	20.8~21.0		20
rmrm	20.6~20.8	$S_4$	
rrrr	20.3~20.5	$S_3$	
rrrm	20.1~20.3		30
mrrm	19.9~20.1		
ペンタッド10種類のトータル		$S$	

なお、これらのペンタッドに由来するピークのケミカルシフトは、NMRの測定条件によって多少の変動があること、および、ピークは必ずしも単一ピーク(single peak)ではなく、微細構造にもとづく複雑な分裂パターン(split pattern)を示すことが多い点に注意して帰属を行う必要がある。本発明でいうアイソタクチックブロックとは、mmmmペンタッドを指称し、非晶性ブロックとは、少なくとも1個のrダイアドを含む他の全てのペンタッドを指称する。

#### 【0027】

本発明において、ステレオブロック構造の特徴として重要なところは、下記要件<1>及び<2>である。

<1> mmmmで表されるペンタッドに帰属されるピークのピークトップのケミカルシフトを21.8ppmとした際に、19.8~22.2ppmの範囲に現れる上記10種類のペンタッドに属するピークの総面積Sに対する、21.8ppmをピークトップとす

るピークの面積  $S_1$  の比率 ( $S_1 / S$ ) が  $20 \sim 60\%$  であること

< 2 >  $20.5 \sim 21.7 \text{ ppm}$  にピークトップを有するピーク (mmmr) の面積を  $S_2$  としたとき、  $S_1$  と  $S_2$  の関係が、  $4 + 2 S_1 / S_2 > 5$  を満たすこと。

【0028】

$S$  に対する  $S_1$  の比率が  $10\%$  未満である場合には、結晶性が低すぎ、十分な塗膜密着性が得られず、さらに、べたつきなどの問題も起こりやすいために好ましくない。一方、  $S$  に対する  $S_1$  の比率が  $60\%$  を越える場合には、逆に結晶性が高すぎ、溶媒への溶解性が低下するため、これも好ましくない。 $S$  に対する  $S_1$  の比率は、好ましくは  $20 \sim 50\%$ 、更に好ましくは  $30 \sim 50\%$  である。

【0029】

$S_1$  と  $S_2$  を上記の要件 < 2 > で規定した範囲となるように制御する方法としては、(i) 重合触媒の構造によって制御する方法、(ii) 重合温度によって制御する方法、(iii) モノマー濃度によって制御する方法；等を挙げることができる。 $S_1$ 、 $S_2$  の温度依存性や、モノマー濃度依存性は、使用する触媒によって異なるので一概に言つことはできない。したがって、使用する触媒の性質にもとづいて、これらの条件を制御することが肝要である。また、重合触媒の構造によって制御する場合には、遷移金属成分を構成する配位子の構造が重要である。特に、架橋メタロセンを用いる場合には、架橋基の橋頭を基点として - 位の置換基が重要である。一般的には、 - 位にある程度かさだかい置換基がある場合に、立体選択性が向上しやすい。さらに、インデニル基やアズレニル基などの縮合環を有する配位子を含む架橋メタロセンを用いる場合には、4 - 位の置換基の構造も立体選択性に大きな影響を与える。一般的には、4 - 位にある程度かさだかい置換基がある場合に、立体選択性が向上しやすい。逆に、4 - 位に、立体的に比較的小さい置換基を導入することにより、効果的に立体選択性を低下させ、生成重合体の結晶性を低下させるという制御が可能となる。

【0030】

更に本発明のステレオブロック構造の特徴として、下記要件 < 3 > ~ < 10 > が挙げられる。これらの要件は、いずれも、プロピレン系重合体主鎖中に結晶性の高いブロックと非晶性の高いブロックが共存し、かつ、結晶性の高いブロックがアイソタクチック性に富む構造となっていることと密接に関係している。

< 3 >  $20.3 \sim 20.5 \text{ ppm}$  にピークトップを有するピーク (rrrr) の面積を  $S_3$  とした際、その面積  $S_3$  の比率 ( $S_3 / S$ ) が  $0.2 \sim 3\%$  であること

< 4 >  $20.6 \sim 20.8 \text{ ppm}$  にピークトップを有するピーク (rmrm) の面積を  $S_4$  とした際、その面積  $S_4$  の比率 ( $S_4 / S$ ) が  $0.3 \sim 7\%$  であること

< 5 >  $S_4$  が  $S_3$  よりも大きいこと、

< 6 >  $S_1$  と  $S_2$  の関係が、  $25 > 4 + 2 S_1 / S_2 > 5$  を満たすこと

< 7 > 面積  $S_1$  の比率 ( $S_1 / S$ ) が  $30 \sim 50\%$  であること

< 8 > 面積  $S_3$  の比率 ( $S_3 / S$ ) が  $1 \sim 3\%$  であること

< 9 > 面積  $S_4$  の比率 ( $S_4 / S$ ) が  $4 \sim 7\%$  であること、

< 10 >  $S_1$  と  $S_2$  の関係が、  $10 > 4 + 2 S_1 / S_2 > 7$  を満たすこと

【0031】

プロピレン系重合体主鎖は、要件 < 2 > の如く、  $4 + 2 S_1 / S_2 > 5$  という関係を満足することが好ましい。この関係式は、Waymouth によりアイソタクチックブロックインデックス (BI) と名づけられた指標 (特表平9-510745号公報参照) と密接な関連がある。BI は、重合体のステレオブロック性を表す指標であり、 $BI = 4 + 2 [mmmm] / [mmmr]$  で定義される。より具体的には、BI は、4 個以上のプロピレン単位を有するアイソタクチックブロックの平均連鎖長を表す (J. W. Collet et al., Macromol., 22, 3858 (1989); J. C. Randall, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 2083 (1976))。統計的に完全なアタクチックポリプロピレンの場合、 $BI = 5$  となる。したがって、 $BI = 4 + 2 [mmmm] / [mmmr] > 5$  とは、重合体中に含まれるアイソ

10

20

30

40

50

タクチックブロックの平均連鎖長が、アタクチックポリプロピレンのそれよりも長いことを意味する。

【0032】

要件 <2>、<6>又は<10> における、 $4 + 2 S_1 / S_2$  は、上述の BI と完全には同一でないものの、おおむね対応していることから、 $4 + 2 S_1 / S_2 > 5$  という要件 <2> は、本発明の重合体主鎖が、アタクチックポリプロピレンとは異なり、結晶化可能な連鎖長のアイソタクチックブロックを含有することを意味する。また、アタクチックブロックが存在するということは、言い換えれば、立体特異性 (stereospecificity) が乱れたシーケンスからなるブロックも同時に主鎖に存在することを意味する。このように、主鎖中に結晶性を有するブロックと非晶性のブロックとが共存し、かつ、結晶性を有するブロックが、比較的長い平均連鎖長を有するアイソタクチックブロックから形成され、アイソタクチック性に富む構造になっているという特異な構造である。10

【0033】

特性(4) 25 におけるトルエンに10重量%の濃度で溶解した際に、その不溶分が1重量%以下であること

室温のトルエン (25) に 10 重量% 濃度で溶解した場合、特性 (2) と同様レベルの溶解性を示すものが好ましい。

測定方法としては、例えば次のように所定温度・所定濃度で溶解した溶液をその温度付近にて（温度が高い場合によっては熱時濾過）濾過し、その時用いた濾紙もしくは S U S 製金網（あらかじめ重量を測ってある）を乾燥し、不溶分の重量を測定する方法が用いられる。20

トルエン不溶分が 1 重量% を超えると、溶解性が不足するために、塗膜の肌荒れや平滑性などの塗装性能が低下する傾向があり、さらに塗料として用いた場合の溶液状態の貯蔵安定性が悪化し分離しやすくなる傾向があり塗装工程における作業性が低下するため好ましくない。

【0034】

特性(5) GPC で測定した重量平均分子量  $M_w$  が 5,000 ~ 100 万である

GPC (Gel Permeation Chromatography) で測定した重量平均分子量  $M_w$  が 5,000 ~ 200,000 であることが好ましい。 $M_w$  が 5,000 より小さい場合には、グラフト共重合により変性した極性基含有プロピレン系重合体を用いて基材上に塗布した後の造膜性が悪化するばかりでなく、べたつきもあり好ましくない。また、 $M_w$  が 100 万を越える場合には、造膜性やべたつきについては大きな問題はないものの、極性基含有プロピレン系重合体を溶媒に溶解した際の粘度が高くなりすぎ、製造上あるいは該極性基含有プロピレン系重合体溶液のハンドリング上、不都合を生じるために好ましくない。本発明において、好ましい重量平均分子量  $M_w$  の範囲は 5,000 ~ 100 万であるが、より好ましくは、10,000 ~ 50 万、さらに好ましくは、30,000 ~ 20 万である。30

【0035】

重合体の分子量調節には、従来公知の方法を使用することができる。すなわち、重合温度を制御して分子量を調節する方法、モノマー濃度を制御して分子量を調節する方法、連鎖移動剤を使用して分子量を制御する方法が挙げられる。連鎖移動剤を使用する場合には、水素が好ましい。40

なお、GPC による分子量の測定は、オルトジクロロベンゼンを溶媒とし、ポリスチレンを標準試料として、市販の装置を用いて従来公知の方法で行うことができる。

分子量分布については、特に制限はないが、過度に広すぎる分子量分布は、低分子量成分の含有量が必然的に多いことを意味するので避けた方が良い。分子量分布の指標として重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  との比  $M_w / M_n$  を用いた場合、好ましくは  $M_w / M_n < 20$ 、さらに好ましくは  $M_w / M_n < 10$ 、最も好ましくは  $M_w / M_n < 5$  のものが好適に使用される。

【0036】

特性(6) DSC で測定した結晶融解熱量が 1 J / g 以上に相当する明確なピークが存

50

## 在しないこと

プロピレン系重合体主鎖においては、結晶融解熱が  $1 \text{ J/g}$  に相当する明確なピークが存在すると、溶媒への溶解性が低下するので好ましくない。測定方法としては、熱分析システム (DSC) を用いて、試料を  $200^\circ\text{C}$  で 3 分間融解後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で  $30^\circ\text{C}$  まで降温し、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $200^\circ\text{C}$  まで昇温することにより融解曲線を得る。最後の昇温段階における融解曲線から、 $50\text{~}160^\circ\text{C}$  の温度域において、 $1 \text{ J/g}$  以上に相当する明確なピークが存在するか否かを評価する。ピークが存在する場合、ピーカトップ温度を融点とし、吸熱ピーク面積から結晶融解熱を求める。

【 0 0 3 7 】

## 特性 ( 7 ) 60 のオルトジクロロベンゼン ( ODC ) に実質的に全て溶解すること

10

プロピレン系重合体主鎖は、特性(3)で述べたように、メチル基の立体規則性分布が適度であるので、その結晶性も比較的低く溶媒に対する溶解性に優れる特徴を有する。具体的には、重合体をオルトジクロロベンゼン(ODC)にて昇温溶出分別した際に、実質的にすべての成分が60℃以下で溶出するという特性である。60℃よりも高い温度で溶出する成分は、結晶性がかなり高い成分であるので、重合体がこのような成分を含んでいる場合には、重合体を溶媒に溶解させた際に、こうした結晶性の高い成分が不溶成分となったり、ゲル化が発生したりするといった不都合が起きやすい。好みしくは50℃以下、さらには好みしくは40℃以下で実質的にすべての成分が溶出することが好みしい。

【 0 0 3 8 】

プロピレン系重合体主鎖は、特性(2)(4)(7)で述べたように有機溶媒に対する溶解性に優れる。ヘプタン、トルエン、オルトジクロロベンゼン以外の有機溶媒としては、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、n-デカン等の脂肪族系炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の環式脂肪族系炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、n-エチルアセテート、n-ブチルアセテート等のエステル類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒類などが挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素もしくはハロゲン化炭化水素が好ましく、特にトルエン、キシレン、クロルベンゼンが好ましい。

20

これらの有機溶媒は、プロピレン系重合体主鎖の変性反応の溶媒あるいは変性反応物を溶解する塗料ビヒクルとして好適に用いられる。

30

【 0 0 3 9 】

次に、極性基含有プロピレン系重合体の極性基について説明する。本発明において、「極性基」とは、カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はカルボン酸エステル基の総称であり、極性基含有プロピレン系重合体の側鎖に相当するものである。

プロピレン系重合体主鎖に極性基を導入する方法として、カルボキシリ基等を含有する重合性单量体をグラフト共重合させる方法が一般的である。

[ 0 0 4 0 ]

グラフト共重合させるカルボキシル基を含有する重合性单量体としては、(メタ)アクリル酸およびその酸誘導体並びにモノオレフィンジカルボン酸、その無水物およびそのモノエステル類が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも1種が用いられる。具体的に例示するならば、(メタ)アクリル酸およびそのエステル誘導体としては(メタ)アクリル酸；炭素数1～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等、；炭素数6～12のアリール基又はアリールアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのモノマー、例えば(メタ)ア

40

リル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【0041】

更に、他の(メタ)アクリル酸誘導体としてはヘテロ原子を含有する炭素数1~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのモノマー、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸エチレンオキサイドの付加物等；フッ素原子を含有する炭素数1~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのモノマー、例えば(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル等；(メタ)アクリルアミド系モノマー、例えば(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルジメチルアミド等が挙げられる。

【0042】

モノオレフィンジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、クロロマレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、3-メチル-2-ペンテン・二酸(3-メチル-2-ペンテン-1,5-ジカルボン酸)、2-メチル-2-ペンテン・二酸、2-ヘキセン・二酸等が挙げられる。また、モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルとしては、炭素数1~12のアルキルアルコールとこれらのジカルボン酸とのモノエステルが挙げられ、アルキルアルコールとしては、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンチルアルコール、オクチルアルコール、シクロヘキシリアルコール等が挙げられる。

【0043】

本発明の極性基含有プロピレン系重合体を用いて塗膜を形成した場合、塗膜と基材との塗膜密着性の面から、これらのグラフトするカルボキシル基等を含有する重合性単量体としては、溶解度パラメーターが高い方が好ましく、すなわち炭素数3~10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分が好ましい。特に無水マレイン酸が好ましい。

【0044】

本発明で用いられる極性基含有プロピレン系重合体の内で、グラフト共重合単位としてモノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルを有する変性重合体は、例えば、モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルを重合体にグラフト共重合する方法：モノオレフィンジカルボン酸もしくはその無水物を、プロピレン系重合体にグラフト共重合させた後に、アルキルアルコールによりカルボン酸基の1つをエステル化する方法によって得ることができる。

【0045】

極性基含有プロピレン系重合体中におけるカルボキシル基等を含有する重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のグラフト共重合単位のグラフト量、すなわち変性重合体中の含有量が、プライマーとして成形品に塗布して塗料の付着性が高い塗膜が得られ、また該塗膜と成形品との付着性も良好で、外観が良好となる点で0.01~25重量%、好ましくは0.1~1.5重量%となるようにグラフト共重合する。

【0046】

前記プロピレン系重合体にモノオレフィンジカルボン酸、その無水物およびモノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステル等の重合性単量体をグラフト共重合させる方法としては、種々の公知の方法が挙げられる。例えば、プロピレン系重合体を有機溶媒に溶解し、前記グラフトする重合性単量体およびラジカル重合開始剤を添加して加熱攪拌することによりグラフト共重合反応を行う方法；プロピレン系重合体を加熱して溶解し、該溶融物にグラフトする重合性単量体およびラジカル重合開始剤を添加し攪拌することによりグラフト共重合する方法；あるいは各成分を押出機に供給して加熱混練しながらグラフト共重

10

20

30

40

50

合する方法；プロピレン系重合体のパウダーに前記グラフトする重合性单量体およびラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解した溶液を含浸させた後、パウダーが溶解しない温度まで加熱し、グラフト共重合する方法などが挙げられる。

【0047】

このとき、ラジカル重合開始剤／グラフトする重合性单量体の使用割合は、通常モル比で 1 / 1 0 0 ~ 3 / 5 、好ましくは 1 / 2 0 ~ 1 / 2 の範囲である。反応温度は、 5 0 以上、特に 8 0 ~ 2 0 0 の範囲が好適であり、反応時間は 2 ~ 1 0 時間程度である。

【0048】

上記グラフト共重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤から適宜選択して使用することができ、有機過酸化物、アゾニトリル等を挙げることができ 10 る。有機過酸化物としては、ジイソプロピルパーオキシド、ジ( t - ブチル)パーオキシド、 t - ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クミルヒドロパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカルボナート、ジシクロヘキシルパーオキシカルボナート等が挙げられる。アゾニトリルとしてはアゾビスブチロニトリル、アゾビスイソプロピルニトリル等が挙げられる。これらの中で、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシドが好ましい。

【0049】

上記グラフト共重合反応を有機溶媒を用いて行う場合、その有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素；トリクロロエチレン、パークロルエチレン、クロルベンゼン、 o - ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられ、これらの中でも、芳香族炭化水素もしくはハロゲン化炭化水素が好ましく、特にトルエン、キシレン、クロルベンゼンが好ましい。

【0050】

本発明の変性プロピレン系重合体も変性前のプロピレン系重合体が可溶な前記の溶媒と同様の溶媒に溶解させることができる。本発明の変性プロピレン系重合体は、溶媒の中でも特に溶解度パラメーターが 1 1 ( c a l / c m<sup>3</sup> )<sup>1/2</sup> 以下の溶媒には溶解性が高いので、このプロピレン系重合体のグラフト変性体を溶解度パラメーターが 1 1 ( c a l / c m<sup>3</sup> )<sup>1/2</sup> 以下の溶剤に 1 重量 % 以上溶解した組成物は塗料組成物として有効である。

【0051】

溶解度パラメーターが 1 1 ( c a l / c m<sup>3</sup> )<sup>1/2</sup> 以下の溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素； n - ペンタン、 n - ヘキサン、 n - ヘプタン、 n - オクタン、 n - デカン等の脂肪族系炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の環式脂肪族系炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロルエチレン、クロルベンゼン、 o - ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、 n - メチルアセテート、 n - エチルアセテート、 n - ブチルアセテート等のエステル類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類などが挙げられ、これらの中でも、芳香族炭化水素もしくはハロゲン化炭化水素が好ましく、特にトルエン、キシレン、クロルベンゼンが好ましい。

【0052】

本発明の塗料組成物は、塗料成分( A )と該塗料成分( A )を溶解する有機溶媒を主成分とするが、必要に応じて酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤等の各種安定剤；酸化チタン、有機顔料等の着色剤、カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤等を含有してもよい。

【0053】

本発明の極性基含有プロピレン系重合体は、上述のように溶媒に可溶なので、結晶性を有するオレフィン系重合体の成形体に塗布することができる。これらのオレフィン系重合体

10

20

30

40

50

のうち、プロピレン系重合体が好ましく用いられる。また、ポリプロピレンと合成ゴムとからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる成形品、例えば自動車用バンパー等の成形品、さらには鋼板や電着処理用鋼板等の表面処理にも用いることができる。さらに、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とする塗料、プライマー、接着剤等を塗布した表面に下塗りし、その表面への塗料等の付着性を改善すると共に、鮮映性、低温衝撃性等にも優れる塗膜を形成するためにも用いることができる。

#### 【0054】

本発明の極性基含有プロピレン系重合体を含有する塗料成分(A)を基材(B)に塗布した際に形成される塗膜は、基材に対して良好な密着性を示すので、基材に対する塗膜密着性樹脂として使用することができる。なお、基材に対して良好な密着性を得るために塗布後に加熱することができる。加熱温度に特に制限はないが、実用性を考慮して50~150、さらには60~130とするのが好ましい。塗布の方法にも特に制限はなく、スプレーで塗布する方法、ローラーで塗布する方法、刷毛で塗布する方法など、従来公知の方法が使用できる。

10

#### 【0055】

本発明の極性基含有プロピレン系重合体を含有する塗料成分(A)を塗布し、塗膜を形成した成形品の表面には、静電塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り等の方法によって、塗料を塗布することができる。

20

塗料の塗布は、下塗りした後、上塗りする方法で行ってもよい。塗料を塗布した後、電熱、赤外線、高周波等によって加熱する通常の方法に従って塗膜を硬化させて、所望の塗膜を表面に有する成形品を得ることができる。塗膜を硬化させる方法は、成形品の材質、形状、使用する塗料の性状等によって適宜選ばれる。

#### 【0056】

極性基含有プロピレン系重合体を含有する塗料成分(A)は、プライマー成分として用いることができる。すなわち、基材(B)の表面に塗布し、その表面への塗料の付着性や耐水性および耐ガソリン性といった塗膜性能を改善するためのプライマー成分として用いることができる。

具体的には、アクリル樹脂及び/又はポリエステル樹脂並びにポリウレタン変性ポリプロピレン樹脂と該極性基含有プロピレン系重合体とを、基材(B)へ塗布することができる。このようなプライマーは、塩素のようなハロゲンを含有せず、べたつき性がなく、溶解性にも優れ、かつアクリル樹脂及びポリエステル樹脂に対する相溶性に優れ、基材に対して良好な接着性、塗装性を保持し、耐水性、耐ガソホール性の高い塗膜を形成することができる。

30

#### 【0057】

極性基含有プロピレン系重合体を含有する塗料成分(A)は、プライマー成分の塗布が不要なベースカラー成分として用いることができる。すなわち、基材(B)の表面に塗布するに際し、基材の表面処理や洗浄を必要とせず、プライマー塗布が不要で、一回の塗装により良好な耐水性、耐候性を持つ塗膜が形成できるベースカラー成分として用いることができる。

40

#### 【0058】

このようなベースカラーは塩素のようなハロゲンを含有せず、べたつき性がなく、溶解性にも優れ、かつアクリルポリール及びポリエステルポリオールに対する相溶性に優れ、基材としての結晶性プロピレン系重合体等のポリオレフィンに対して良好な接着性、塗装性を保持し、耐久性、耐薬品性の高い塗膜を形成することが可能なであり、プライマー塗装が不要で、一回の塗装により良好な耐水性、耐候性を持つ塗膜が形成することができる。

#### 【0059】

なお、基材に対しプライマー成分を塗布し、塗膜の密着性をさらに改善することも可能である。

50

## 【0060】

&lt;II&gt; 基材(B)

(II-1) 結晶性ポリプロピレン成分

本発明に用いられる基材(B)は、結晶性ポリプロピレン及び無機フィラー成分からなる樹脂組成物の成形体である。ここに、結晶性ポリプロピレンとは、プロピレン単独重合体、及び/または、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレン共重合体部からなるプロピレン・エチレンブロック共重合体である。

## 【0061】

該プロピレン単独重合体、及びプロピレン・エチレンブロック共重合体のMFRは好ましくは2g/10分以上、より好ましくは10~300g/10分、特に好ましくは、25~200g/10分である。

10

上記プロピレン・エチレンブロック共重合体及びプロピレン単独重合体のMFRが2g/10分未満であると流れ性が不十分となる傾向がある。逆に著しく高い場合、機械物性に劣るので好ましくない。

上記プロピレン・エチレンブロック共重合体のMFRは、重合時に調整したもの、或いは重合後にジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド等の有機過酸化物で調整したものであってもよい。

## 【0062】

プロピレン・エチレンブロック共重合体は、結晶性ポリプロピレン部(a単位部)とエチレン・プロピレンランダム共重合体部(b単位部)とを含有するプロピレン・エチレンブロック共重合体である。

20

上記a単位部は、通常プロピレンの単独重合、場合によってはプロピレンに少量の他のオレフィンを共重合することによって得られる。

a単位部の、ポリプロピレン単独重合体のMFRは、好ましくは10g/10分以上、より好ましくは15~500g/10分、さらに好ましくは、20~400g/10、特に好ましくは、40~300g/10分である。

上記プロピレン・エチレンブロック共重合体のプロピレン単独重合体部(a単位部)のMFRが10g/10分未満であると流れ性が不十分となる傾向がある。逆にMFRが著しく高い場合、機械物性に劣る傾向がある。

## 【0063】

30

一方、上記b単位部はプロピレンとエチレンとのランダム共重合によって得られるゴム状成分である。

上記プロピレン・エチレン共重合体部(b単位部)のプロピレン含量は、好ましくは30~85重量%、より好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは50~75重量%である。共重合体部のプロピレン含量が上記範囲を逸脱した場合、その分散性が悪化したり、ガラス転移温度が上昇するなど、衝撃特性の悪化する傾向がある。

プロピレン・エチレン共重合体部のプロピレン含量は、プロピレン・エチレン共重合体部の重合時にプロピレンとエチレンの濃度比を制御することにより、調整することができる。

## 【0064】

40

また、上記プロピレン・エチレン共重合体部の分子量については、特に制約はないが、分散性や耐衝撃性を考慮し、重量平均分子量(Mw)は、好ましくは20万~300万、より好ましくは30万~250万、さらに好ましくは40万~200万である。

## 【0065】

a単位部、b単位部の量については特に制限はないが、一般にa単位部は、好ましくは全重合量の95重量%以下、より好ましくは50~95重量%、さらに好ましくは60~90重量%、b単位部は、好ましくは全重合量の5重量%以上、より好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~40重量%となるように調整される。

b単位部の量が、上記範囲未満であると、ブロック共重合体として期待される耐衝撃特性が不十分となる傾向があり、上記範囲を超えると剛性、強度及び耐熱性が不足する傾向が

50

あり好ましくない。

【0066】

本発明において、この共重合体部の量は、昇温溶出分別法を用いて測定するものとする。すなわちa単位部は、オルトジクロロベンゼンによる抽出において、100以下で溶出しないが、b単位部は容易に溶出する。従って、製造後の重合体に対して、上記したオルトジクロロベンゼンによる抽出分析によりプロピレン・エチレンブロック共重合体の組成を判定するものとする。

プロピレン・エチレン共重合体部の量は、プロピレン単独重合体部の重合量とプロピレン・エチレン共重合体部の重合量の比率を重合時間などにより制御し、調整することができる。

10

【0067】

プロピレン単独重合体、及び/または、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレン共重合体部からなるプロピレン・エチレンブロック共重合体の製造法は特に限定されるものではなく、公知の方法、条件の中から適宜に選択される。

プロピレンの重合触媒としては、通常、高立体規則性触媒が用いられる。例えば、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、更に各種の電子供与体及び電子受容体で処理して得られた三塩化チタン組成物と有機アルミニウム化合物及び芳香族カルボン酸エステルを組み合わせた触媒（特開昭56-100806号、特開昭56-120712号、特開昭58-104907号の各公報参照）、及び、ハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンと各種の電子供与体を接触させた担持型触媒（特開昭57-63310号、同63-43915号、同63-83116号の各公報参照）等を例示することができる。さらに、WO-91/04257号公報等に示されるようなメタロセン系触媒が挙げられる。なお、メタロセン系触媒と称せられる触媒は、アルモキサンを含まなくてもよいが、好ましくはメタロセン化合物とアルモキサンとを組み合わせた触媒、いわゆるカミンスキ系触媒のことである。

20

【0068】

プロピレン・エチレンブロック共重合体は、上記触媒の存在下、気相重合法、液相塊状重合法、スラリー重合法等の製造プロセスを適用して、プロピレンを単独で重合し、続いてプロピレンとエチレンをランダム重合することにより得られる。上記した溶融特性（MFR）等を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体を得るために、スラリー法、気相流動床法にて、多段重合することが好ましい。プロピレンの単独重合を多段で行い、続いてプロピレンとエチレンをランダム重合する方法で得ることもできる。b単位部の多いプロピレン・エチレンブロック共重合体の製造においては、特に気相流動床法が好ましい。

30

【0069】

プロピレン単独重合体は、上記触媒の存在下、気相重合法、液相塊状重合法、スラリー重合法等の製造プロセスを適用して、プロピレンを単独で重合することにより得られる。上記した溶融特性（MFR）等を有するプロピレン単独重合体を得るために、スラリー法、気相流動床法にて、多段重合することが好ましい。

【0070】

40

(II-2) エラストマー成分

本発明の基材（B）を構成するプロピレン系樹脂組成物で用いるエラストマー成分は、エチレン・-オレフィンランダム共重合ゴム、エチレン・-オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン含有熱可塑性エラストマー等が挙げられる。具体例としては、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・1-ヘキセン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム等の、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム（EPDM）等の、エチレン・-オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレントリプロック体の水素添加物（SEBS）、スチレン・イソブレン・スチレントリプロック体の水素添加物（SEPS）等のスチレン含有熱可塑性エラストマー

50

が例示できる。これらのエラストマーは、下記のように製造することができる。

【0071】

これらのエラストマー成分のメルトフローレート(230、2.16kg荷重)は、本発明の主要用途である自動車外装材を考慮した場合、好ましくは0.5~150g/10分、より好ましくは0.7~100g/10分、特に好ましくは0.7~80g/10分の範囲のものが好ましい。

上記エラストマー成分は、1種類である必要はなく、2種類以上の混合物であっても良い。

【0072】

[エチレン・ - オレフィンランダム共重合ゴム]

10

エチレン・ - オレフィンランダム共重合ゴム中の - オレフィン単位の含有量は、通常15~70重量%、好ましくは20~55重量%である。 - オレフィン単位の含有量が上記範囲よりも少なすぎると衝撃強度が劣り、一方、多すぎると剛性が低下するばかりでなく、このエラストマーの形状をペレット状に保持しにくくなつて樹脂組成物の製造に際しての生産ハンドリングが著しく低下するため、各々不適である。

【0073】

- オレフィンとしては、炭素数3~20のものが挙げられ、具体的には、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン等を挙げることができる。なかでも、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテンが好ましい。

20

【0074】

また、上記エチレン・ - オレフィンランダム共重合ゴムのMFR(230、荷重21.18N)は、通常0.01~100g/10分、特に0.1~100g/10分のものが好ましい。さらに、密度は通常0.85~0.90g/cm<sup>3</sup>、特に0.86~0.89g/cm<sup>3</sup>のものが好ましい。

【0075】

MFRが0.01g/10分未満のものは、樹脂組成物を形成する際の混練時に十分な分散を得ることができず、衝撃強度の低下を引き起す。一方、MFRが100g/10分を超えるものは、共重合ゴム自身の韌性が足らず、やはり衝撃強度が低下する。また、密度が0.90g/cm<sup>3</sup>を超えるものは衝撃強度が劣るようになり、0.85g/cm<sup>3</sup>未満のものはそれ自体のペレット化が困難となる。また、これらは後述するバナジウム化合物系や、WO-91/04257号公報等に示されるようなメタロセン系の触媒を用いて製造されたものが好ましい。

30

【0076】

ここで、 - オレフィンの含有量は赤外スペクトル分析法や13C-NMR法等の常法に従って測定される値である。密度はJIS-K7112に各々準拠して測定される値である。

【0077】

エチレン・ - オレフィンランダム共重合ゴムは、その重合法として、例えば気相流動床法、溶液法、スラリー法や高圧重合法などを挙げることができ、また少量の例えはジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエン成分が共重合されていてよい。

40

【0078】

重合触媒としては、ハロゲン化チタンのようなチタン化合物、バナジウム化合物、アルキルアルミニウム - マグネシウム錯体、アルキルアルコキアルミニウム - マグネシウム錯体のような有機アルミニウム - マグネシウム錯体や、アルキルアルミニウム或いはアルキルアルミニウムクロリドなどの有機金属化合物との組合せによるいわゆるチーグラー型触媒、もしくはWO-91/04257号公報等に示されるようなメタロセン系触媒が挙げられる。なお、メタロセン系触媒と称せられる触媒は、アルモキサンを含まなくてもよいが、好ましくはメタロセン化合物とアルモキサンとを組み合わせた触媒、いわゆるカミン

50

スキー系触媒のことである。

重合法としては、気相流動床、溶液法、スラリー法等の製造プロセスを適用して重合することができる。

【0079】

このようなエチレン・1-オレフィンランダム共重合ゴムは、各種市販されている。例えば、エチレン・プロピレンゴムとしてJSR E P 0 2 P、E P 0 7 P、E P 9 1 2 P、E P 5 7 P等(以上、JSR社製)、タフマーP 0 1 8 0、P 0 4 8 0、P 0 6 8 0等(以上、三井化学社製)、エチレン・ブテンゴムとしてJSR E B M 2 0 4 1 P、E B M 2 0 1 1 P、E B M 3 0 2 1 P等(以上、JSR社製)、タフマーA 4 0 8 5、A 4 0 9 0、A 2 0 0 9 0等(以上、三井化学社製)、その他エチレン・1-オクテンゴムとして、E G 8 1 5 0、E G 8 1 0 0、E G 8 2 0 0(以上、デュポンダウエラストマー社製、商品名「エンゲージ」)などが市販されている。

【0080】

[スチレン含有熱可塑性エラストマー]

本発明で用いるスチレン含有熱可塑性エラストマーは、ポリスチレン部を5~60重量%、好ましくは10~30重量%含有するものである。ポリスチレンの含有量が上記範囲外のものであると、耐衝撃性が不十分となる。そのMFR(230、荷重21.18N)は、0.01~100g/10分、好ましくは0.1~50g/10分の範囲のものが用いられる。MFRが上記範囲外の場合は、やはり耐衝撃性が不十分となる。

【0081】

かかるスチレン含有熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)を挙げることができる。これは、ポリスチレンブロック単位とポリエチレン・ブチレンゴムブロック単位とからなる熱可塑性エラストマーである。このようなSEBSでは、ハードセグメントであるポリスチレンブロック単位が物理架橋(ドメイン)を形成してゴムブロック単位の橋かけ点として存在しており、このポリスチレンブロック単位間に存在するゴムブロック単位はソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

SEBSのセグメント割合として、ポリスチレン単位を10~40モル%の量で含有していることが望ましい。なおスチレンから導かれる単位の含有量は、赤外スペクトル分析法、<sup>13</sup>C-NMR法などの常法によって測定される値である。

【0082】

このSEBSは、具体的にはたとえば特公昭60-57463号公報などに記載されている公知の方法によって得られる。

これらのスチレン含有熱可塑性エラストマーは一般的なアニオンリビング重合法で製造することができる。これには、逐次的にスチレン、ブタジエン、スチレンを重合しトリブロック体を製造した後に水添する方法(SEBSの製造方法)と、スチレン・ブタジエンのジブロック共重合体をはじめに製造した後、カップリング剤を用いてトリブロック体にした後水添する方法がある。また、ブタジエンの代わりにイソブレンを用いる事によってスチレン・イソブレン・スチレントリブロック体の水素添加物(SEPS)も製造する事ができる。

このようなSEBSとしては、クレイトン(Kraton)G1650、G1652、G1657(クレイトンポリマーズ社製)、タフテック(旭化成社製)などの市販品が使用できる。

【0083】

本発明で用いられるSEBSは、一般的にスチレン・ブタジエン系ブロック共重合体であるSBS(スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体)の水添物として知られている。本発明では、SEBSと共にSBSおよび他のスチレン・共役ジエン系共重合体あるいはこれらの完全又は不完全水素化物を用いてもよい。

【0084】

このようなスチレン・共役系共重合体としては、具体的には、SBR(スチレン・ブタジ

10

20

30

40

50

エンランダム共重合体)、SBS、PS-ポリイソブチレンブロック共重合体、SIS(スチレン・イソブチレン・スチレンブロック共重合体)及びSIS水添物(SEPS)などが挙げられる。より具体的には、クレイトン(Kraton:クレイトンポリマーズ社製)、キャリブレックスTR(クレイトンポリマーズ社製)、ソルブレン(フィリップスペトロリファム社製)、ユーロブレンSOLT(アニッチ社製)、タフブレン(旭化成社製)、ソルブレン-T(日本エラストマー社製)、JSRTT(JSR社製)、電化STR(電気化学社製)、クインタック(日本ゼオン社製)、クレイトンG(クレイトンポリマーズ社製)、タフテック(旭化成社製)などが挙げられる。

## 【0085】

本発明では、エラストマー成分として、上述したエチレン・-オレフィンランダム共重合ゴム及びスチレン含有熱可塑性エラストマーを、各々単独で用いてもよく、またこれらを適宜組み合わせて用いてもよい。

## 【0086】

## (II-3) 無機フィラー成分

本発明の無機フィラー成分は、曲げ弾性率、剛性などの機械的性質を向上させる為に使用するものである。

具体的には、タルク、マイカ、モンモリロナイト等の板状フィラー、短纖維ガラス纖維、長纖維ガラス纖維、炭素纖維、アラミド纖維、アルミナ纖維、ボロン纖維、ゾノライト等の纖維状フィラー、チタン酸カリウム、マグネシウムオキシサルフェート、窒化珪素、ホウ酸アルミニウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、ワラストナイト、炭酸カルシウム、炭化珪素等の針状(ウイスカー)フィラー、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の粒状フィラー、ガラスバルーンのようなバルーン状フィラーである。

その中でも、物性・コスト面のバランスより、タルク、マイカ、ガラス纖維、ウイスカーが好ましい。以下、タルク、ガラス纖維、マイカ、ウイスカーなど特に好ましいフィラーについて詳述する。

## 【0087】

## (1) タルク

タルクの平均粒径は、通常10μm以下、好ましくは0.5~8μm、さらに好ましくは1~7μmである。

該平均粒径は、レーザー回折法(例えば堀場製作所製LA920W)や、液層沈降方式光透過法(例えば、島津製作所製CP型等)によって測定した粒度累積分布曲線から読みとった累積量50重量%の粒径値より求めることができる。本発明の値は、前者の方法にて測定する平均粒径値である。

これらタルクは、天然に産出されたものを機械的に微粉碎化することにより得られたものを更に精密に分級することによって得られる。また、一度粗分級したものを更に分級してもかまわない。

機械的に粉碎する方法としては、ジョークラシャー、ハンマークラシャー、ロールクラシャー、スクリーンミル、ジェット粉碎機、コロイドミル、ローラーミル、振動ミル等の粉碎機を用いる方法があげられる。

これらの粉碎されたタルクは、本発明で示される平均粒径に調節するために、サイクロン、サイクロンエアセパレーター、ミクロセパレーター、サイクロンエアセパレーター、シャープカットセパレーター、等の装置で1回又は繰り返し湿式又は乾式分級する。本発明のタルクを製造する際は、特定の粒径に粉碎した後シャープカットセパレーターにて分級操作を行うことが好ましい。

これらのタルクは、重合体との接着性或いは分散性を向上させる目的で、各種の有機チタネート系カップリング剤、有機シランカップリング剤、不飽和カルボン酸、又はその無水物をグラフトした変性ポリオレフィン、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル等によって表面処理したものを用いてもよい。

## 【0088】

10

20

30

40

50

## (2) ガラス纖維

ガラス纖維としては、ガラスチョップドストランドを用いるのが一般的であり、これらチョップドストランドの長さは、通常3～50mm、纖維の径は3～25μm程度、好ましくは8～14μmのものである。このガラスチョップドストランドはシラン系化合物による表面改質及びポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、エポキ樹脂若しくはオレフィン系成分等の集束剤等による表面処理を施したもの用いることが好ましい。

上記シラン系化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニル-トリス(-メトキシエトキシ)シラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (2,4-エポキシシクロヘキシル)エトキシメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

一方、集束剤としてのオレフィン系成分としては、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、又はポリオレフィン低分子量物等が挙げられる。不飽和カルボン酸は上述のものを挙げることができ、ポリオレフィン低分子量物としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン・ブチレン共重合体、エチレン・ペンテン共重合体の等低分子量物を挙げることができる。

本発明において、必要に応じて、機械的強度の向上を図るために、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体を、ポリプロピレン樹脂とガラス纖維の界面接着を目的に配合する。本発明におけるガラス纖維の分散性には殆ど寄与しないが、機械的強度をより一層向上させる場合には配合する必要がある。これら、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、アンゲリカ酸、ソルビン酸等や、これら不飽和カルボン酸の金属塩、アミド、イミド、エステル等を挙げることができる。これらは単独で、若しくは、その誘導体によって変性されたポリオレフィン樹脂を用いることが好ましく、特にポリプロピレン樹脂を母体として変性したものが好ましく、変性率が0.1～10重量%のものを用いることが好ましい。

## 【0089】

## (3)マイカ

マイカは、平均粒径が2～100μmで平均アスペクト比が10以上のものが好ましく、とりわけ平均粒径が2～80μmで平均アスペクト比が15以上のものが好ましい。マイカの平均粒径が上記範囲より大きいものを用いると、成形品の耐傷性、外観、衝撃強度が劣り、上記範囲より小さい場合には分散がかえって悪化し、成形品の耐傷性、外観や、衝撃強度が低下する。また、該マイカはいわゆる白マイカ、金マイカ、黒マイカ等いずれでも構わないが、中でも金マイカ、白マイカが好ましく、とりわけ白マイカが好ましい。

マイカの製造方法は特に限定されず、先述のタルクに準じた方法で製造されるが、中でも乾式粉碎・湿式分級又は湿式粉碎・湿式分級方式で製造されたものが好ましく、とりわけ湿式粉碎・湿式分級方式が好ましい。これらのフィラーは、界面活性剤、カップリング剤等で表面処理を施したものでもよい。表面処理したフィラーは成形品の強度や耐熱剛性をさらに向上させる効果を有する。

## 【0090】

## (I I - 4) ポリプロピレン系樹脂組成物の物性

本発明における基材(B)を構成するポリプロピレン系樹脂組成物の機械的物性は、曲げ弾性率が好ましくは500MPa以上より好ましくは800～10000MPa、さらに好ましくは1000～6000MPa、特に好ましくは1200～3000MPaである。前記範囲外であると、著しく剛性感に劣り、構造材料として適さない。

I Z O D衝撃強度は好ましくは5kJ/m<sup>2</sup>以上、より好ましくは10～100kJ/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは15～80kJ/m<sup>2</sup>、特に好ましくは20～60kJ/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。前記範囲未満であると、著しく耐衝撃特性に劣り、構造材料として適さない。

10

20

30

40

50

## 【0091】

本発明の基材（B）が、亜鉛華、顔料等が配合されている場合にも、特に付着性の良い塗膜を形成することができる。

また、本発明の基材（B）は、上記以外に、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、任意の添加剤や配合成分を含有することができる。

具体的には、着色するための顔料、フェノール系、イオウ系、リン系などの酸化防止剤、帯電防止剤、ヒンダードアミン等光安定剤、紫外線吸収剤、各種造核剤、分散剤、中和剤、発泡剤、銅害防止剤、滑剤、難燃剤、上記プロピレン系プロック共重合体以外の各種樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン等各種ゴム成分等の配合材を挙げることができる。

## 【0092】

詳しくは、ペントエリスチル - テトラキス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシルフェニル ) プロピオネート ] 、オクタデシル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、トリス - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - イソシアヌレート、トリエチレングリコール - ビス [ 3 - ( 3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシルフェニル ) プロピオネート ] 等のフェノール系酸化防止剤、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイト、ビス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラキス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) 4 , 4 ' - ピフェニレンジフォスフォナイト等のリン系酸化防止剤、ジミリスチル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、2 - ( 3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ポリ [ { 6 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル } { ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ヘキサメチレン { ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ] 、ビス ( 1 - オクチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、テトラキス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカーボキシレート、テトラキス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカーボキシレート、2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等の耐候安定剤、グリセリルモノステアレート等の帯電防止剤を例示できる。

## 【0093】

## (II-5) ポリプロピレン系樹脂組成物の製法

本発明の基材（B）を構成するプロピレン系樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法で、必要に応じて、上記配合成分をプロピレン系樹脂へ配合し、混合及び溶融混練することにより製造することができる。

基材（B）を構成する樹脂組成物の配合は、結晶性ポリプロピレンを、通常 51 ~ 99 重量部、好ましくは 55 ~ 98 重量部、さらに好ましくは 65 ~ 95 重量部、エラストマー成分を、通常 1 ~ 49 重量部、好ましくは 2 ~ 45 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 35 重量部である。

結晶性ポリプロピレンの含有量が、上記範囲未満であると引張り伸び、耐衝撃特性、特に低温耐衝撃特性が不足し、上記範囲を超えると、剛性、耐熱性が不足する。エラストマー成分の含有量が、上記範囲未満であると、耐衝撃特性、特に低温耐衝撃特性が不足し、上記範囲を超えると、剛性、耐熱性が不足する。

## 【0094】

基材（B）を構成するプロピレン系樹脂組成物の配合は、結晶性ポリプロピレンとエラストマー成分の合計 100 重量部に対し、無機フィラー成分を好ましくは 1 ~ 80 重量部、より好ましくは 2 ~ 70 重量部、さらに好ましくは 3 ~ 60 重量部含有するものである。

10

20

30

40

50

無機フィラー成分の含有量が、上記範囲未満であると、剛性、耐熱性が不足し、上記範囲を超えると、引張り伸び、耐衝撃特性、特に低温耐衝撃特性が不足し、比重が高くなるため、成形体の重量が重くなる。

【0095】

本発明においては、上述した必須成分、すなわち、結晶性ポリプロピレン及びエラストマー成分、並びに必要に応じて用いられる無機フィラー成分や任意成分等を、上記配合割合で配合して、一軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、ロールミキサー、プラベンドープラストグラフ、ニーダー等の通常の混練機を用いて混練・造粒することによって、本発明の基材（B）を構成するプロピレン系樹脂組成物が得られる。

【0096】

この場合、各成分の分散を良好にすることができる混練・造粒方法を選択することが好ましく、通常は二軸押出機を用いて行われる。この混練・造粒の際には、上記各成分の配合物を同時に混練してもよく、また性能向上をはかるべく各成分を分割して混練する、すなわち例えば先ずプロピレン系プロック共重合体の一部又は全部と無機フィラーとを混練し、その後に残りの成分を混練・造粒するといった方法を採用することもできる。

【0097】

本発明の基材（B）は、結晶性ポリプロピレン成分及びエラストマー成分からなるプロピレン系樹脂組成物を使用し、公知の各種方法による成形により得ることができる。例えば射出成形（ガス射出成形も含む）、圧縮成形、射出圧縮成形（プレスインジェクション）、押出成形、中空成形、回転成形、カレンダー成形、インフレーション成形、一軸延伸フィルム成形、二軸延伸フィルム成形等にて成形することによって各種成形体を得ることができる。このうち、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形による成形体が好ましい。

【0098】

本発明のポリプロピレン系塗装成形体は、塩素などのハロゲンを含有しないため環境負荷が少なく、塗膜密着性に優れ、さらに剛性、耐衝撃性に優れた物性バランスを有するものである。

具体的には、各種工業部品分野、特に薄肉化、高機能化、大型化された各種成形品、例えばバンパー、インストルメントパネル、トリム、ガーニッシュ、エアクリーナーケース、ヒーターケース、ファンシュラウド、灯体などの自動車部品、テレビケース、洗濯機槽、冷蔵庫部品、エアコン部品、掃除機部品などの家電機器部品、便座、便座蓋、水タンクなどのトイレタリー周りの部品、浴槽、浴室の壁、天井などの部品、排水パンなどの浴室周りの部品などの各種工業部品用成形材料として、実用に十分な性能を有している。

【0099】

【実施例】

次に実施例及び比較例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において重合体の物性・性能測定は次の通り行った。また、各例において、触媒合成工程および重合工程は、全て精製窒素雰囲気下で行い、溶媒は、モレキュラーシーブ（M S - 4 A）で脱水した後に、精製窒素でバーリングして脱気して使用した。

【0100】

（1）分子量

クロマト分析装置（ウォーターズ社製 G P C 150 C V型）を使用した。溶媒としてオルトジクロロベンゼンを使用し、測定温度は135とした。分子量算出は、標準試料として市販の単分散のポリスチレンを使用し、該ポリスチレン標準試料およびポリプロピレンの粘度式から、保持時間と分子量に関する校正曲線を作成し分子量の算出を行った。

【0101】

（2）プロピレン単位連鎖部のペントッド

試料350～500mgを、10mmのN M R用サンプル管中で、約2.2mlのオルトジクロロベンゼンを用いて完全に溶解させる。次いで、ロック溶媒として約0.2ml

10

20

30

40

50

の重水素化ベンゼンを加え、均一化させた後、130°でプロトン完全デカップリング法により測定を行う。測定条件は、フリップアングル90°、パルス間隔5T1以上(T1は、メチル基のスピン-格子緩和時間のうち最長の値)とする。プロピレン重合体において、メチレン基およびメチン基のスピン-格子緩和時間はメチル基のそれよりも短いので、この測定条件では、すべての炭素の磁化の回復は99%以上である。なお、定量精度を上げるため、<sup>13</sup>C核の共鳴周波数として125MHz以上のNMR装置を使用し、20時間以上の積算を行うのが好ましい。

#### 【0102】

##### (3) 結晶化度

広角×線結晶回折により測定し、多重ピーク分離法により決定した(対称透過法(2/ = 5~60°、0.1°/step))。

##### (4) 融点及び結晶融解熱

融点Tmおよび結晶融解熱はDupon社製熱分析システムTA2000を使用して、以下の方法で求めた。

試料(約5~10mg)を精秤し専用のアルミパンに入れる。200°で3分間融解後、10°/分の速度で30°まで降温した後に、10°/分で200°まで昇温することにより融解曲線を得て、最後の昇温段階における主吸熱ピークのピーカトトップ温度を融点として求めた。またそのピークとベースラインで囲まれた面積から算出される熱量を試料の重量で割ったものを結晶融解熱量(J/g)とする。融解曲線の50~160°の温度域において、1J/g以上に相当する明確なピークが存在しない場合、n.d.として表した。

#### 【0103】

##### (5) オルトジクロロベンゼンによる昇温溶出分別

溶出分別装置(三菱化学社製CFC-T-102L)を用いて、100%溶出温度として求めた。溶出分別は5°から開始し、4~5°刻みで昇温して測定した。

##### (6) 溶解性試験

溶剤(ヘプタン又はトルエン)に試料を濃度10重量%で攪拌翼付きセパラブルフラスコに仕込み、ヘプタンは外温110°、トルエンは外温120°に昇温し溶解する。内温が一定となった後2時間攪拌を続ける。ヘプタンは沸騰時の温度で素早く、トルエンは30°まで自然冷却してから、溶液温度を25°に調節して1時間静置し、SUS金網400番にてろ過する。金網に残ったものを不溶分、溶液として通ったものを可溶分とし、真空乾燥器で80°、1mmHg以下、4時間乾燥させる。秤量し、不溶分の分率を計算する。

評価基準 ○: 不溶分1重量%以下

×: 不溶分1重量%以上

#### 【0104】

##### (7) ノンタック性

指触タック性試験により下記基準で評価した。

評価基準 ○: ノンタック性優れる

△: タック性ややあり

×: タック性有り

##### (8) 曲げ弾性率

型締め圧100トンの射出成型機を用いて、金型温度40°、シリンダー温度220°にて射出成形により90mm×10mm×3mmの試験片を成形し、得られた射出成形片について、JIS-K7203に準拠して試験速度2mm/分、23°下で測定(単位:MPa)した。

##### (9) アイゾット(IZOD)衝撃強度

10

20

30

40

50

同上試験片について、JIS-K7110に準拠して23下で測定（単位：kJ/m<sup>2</sup>）した。

### 【0105】

#### （10）層間密着性試験

日本ポリケム社製ポリプロピレンを、射出成型機（東芝機械社製IS170）を用いて、成形温度220の設定で、150mm×70mm×2mmの試験片を成形した。

後述の方法で塗膜を形成した後、JIS-K5400に記載されている碁盤目試験の方法に準じて、碁盤目を付けた試験片を作成し、粘着テープ（ニチバン社製、登録商標セロテープ）を、試験片の碁盤目上に張り付けた後、これを速やかに垂直方向に引っ張って剥離させ、碁盤目100個のうちで剥離されなかった碁盤目の数を数え「残留碁盤目数/100個」で表記した。10

#### （11）耐水性試験

塗料成分（A）またはそれ以外のポリマーをプライマーとして基材上に塗膜を形成し、その塗膜の上からベースコートを塗装して焼き付け、室温にて養生した塗装物を40に保った温水中に10日間浸漬する。その後、表面の水分を乾燥させた後、前記層間密着性試験と同様にして碁盤目試験（JIS-K5400）に準じた密着性試験を行った。

### 【0106】

#### （12）耐ガソホール性試験

塗料成分（A）またはそれ以外のポリマーをプライマーとして基材上に塗膜を形成し、その塗膜の上からベースコートを塗装して焼き付け、室温にて養生した塗装物を20に保ったレギュラーガソリン：エタノール=9：1混合溶液中に浸漬してその塗膜に顯著な剥離が生じるまでの時間を測定した。20

### 【0107】

#### [製造例1]

（1）ジクロロ[ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2,4-ジメチル-4H-1-アズレニル）ハフニウムの合成

#### （1）-1 配位子の合成

2-メチルアズレン（4.01g）をテトラヒドロフラン（56ml）に溶解し、アイスバスにて0に冷却した後、同温度でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液（1.14mol/1）24.8mlを滴下した。滴下終了後、アイスバスを外して2時間攪拌した。この溶液を、アイスバスにて0に冷却したジメチルシリルジクロリド（34.0ml, 0.280mol）のテトラヒドロフラン溶液（140ml）にゆっくり滴下した。滴下終了後、アイスバスを外して3時間攪拌した後、減圧下に溶媒および未反応のジメチルシリルジクロリドを留去した。テトラヒドロフラン（80ml）を加えて0まで冷却し、シクロペンタジエニルナトリウム（2.1mol/1, 26.9ml, 56.5mmol）を徐々に滴下し、滴下終了後、室温で12時間攪拌した。攪拌終了後、水を加え、ジエチルエーテルで目的とする化合物を抽出した。抽出溶液を硫酸マグネシウムで脱水した後、乾固することにより目的配位子の未精製品を得た。n-ヘキサンを溶出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、該未精製品を精製することにより、目的の配位子（6.29g）を収率79%で得た。30

### 【0108】

#### （1）-2 錯体の合成

（1）-1で得られた配位子（6.29g）をテトラヒドロフラン（100ml）に溶解し、アイスバスにて0に冷却した。ここに同温度で、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液（1.56mol/1, 28.4ml）を、ゆっくり滴下した。滴下終了後、アイスバスをはずして3時間攪拌し、減圧下に溶媒を留去した。留去後得られた残渣にトルエン（60ml）を加えた後、-78に冷却した。ここに、-78に冷却したハフニウムテトラクロリド（7.17g）のトルエン（140ml）懸濁液をゆっくり添加した。その後、冷却浴をはずして終夜攪拌した。攪拌終了後、反応液をG3フリットを用いて濾過した。フリット上の固体をさらにトルエンで洗浄し、濾液を濃縮することにより、褐40

色の粉末が得られた。この褐色の粉末から、ホット *n* - ヘキサン (180 ml × 3回) で目的錯体を抽出した。抽出溶液を乾固させた後、得られた固体を *n* - ヘキサン (20 ml × 5回) で懸濁洗浄した後、減圧下で乾燥させることにより、目的とするジクロロ [ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2,4-ジメチル-4H-1-アズレニル] ハフニウム (2.90 g) を得た (収率 25%)。

上記化合物の<sup>1</sup>H-NMR測定した結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 0.85(s,3H), 0.86(s,3H), 1.47 (d,J = 7.1 Hz, 3H), 2.25 (s,3H), 3.42-3.52 (m,1H), 5.42 (dd,J = 4.7, 10.1 Hz,1H), 5.80-5.85 (m,2H), 5.90-5.95 (m, 1H), 6.16-6.20 (m,2H), 6.65 (d,J = 11.4H), 6.80-6.85 (m,1H), 6.98-7.02 (m,1H)。

【0109】

10

(2) 粘土鉱物の化学処理

1,000 ml 丸底フラスコに、脱塩水 (110 ml)、硫酸マグネシウム・7水和物 (22.2 g) および硫酸 (18.2 g) を採取し、攪拌下に溶解させた。この溶液に、造粒モンモリロナイト (水澤化学社製ベンクレイSL) 16.7 g を分散させ、2時間かけて100まで昇温し、100で2時間攪拌を行った。その後、1時間かけて室温まで冷却し、得られたスラリーを濾過してウェットケーキを回収した。回収したケーキを1,000 ml 丸底フラスコにて、脱塩水 (500 ml) にて再度スラリー化し、濾過を行った。この操作を2回繰り返した。最終的に得られたケーキを、窒素雰囲気下110で終夜乾燥し、化学処理モンモリロナイト (13.3 g) を得た。

【0110】

20

(3) 重合

(2) で得られた化学処理モンモリロナイト (0.44 g) に、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.4 mmol/ml, 2.0 ml) を加え、室温で1時間攪拌した。この懸濁液にトルエン (8 ml) を加え、攪拌後、上澄みを除いた。この操作を2回繰り返した後、トルエンを加えて、粘土スラリー (スラリー濃度 = 9.9 mg 粘土/ml) を得た。

別のフラスコに、トリイソブチルアルミニウム (東ソー・アクゾ社製) 0.114 mmol を採取し、ここで得られた粘土スラリー (3.8 ml) および製造例1(1)-2で得られた錯体 (6.02 mg, 11.4 μmol) のトルエン希釈液を加え、室温で10分間攪拌し、触媒スラリーを得た。

30

【0111】

次いで、内容積2リッターの誘導攪拌式オートクレーブ内に、トルエン (750 ml)、トリイソブチルアルミニウム (1.9 mmol) および液体プロピレン (180 ml) を導入した。室温で、上記触媒スラリーを全量導入し、60まで昇温し重合時の全圧を0.7 MPaで一定に保持しながら、同温度で1時間攪拌を継続した。攪拌終了後、未反応プロピレンをバージして重合を停止した。オートクレーブを開放してポリマーのトルエン溶液を全量回収し、溶媒ならびに粘土残渣を除去したところ、23.2 g のプロピレン重合体が得られた。得られた重合体を分析した結果を表1にまとめて示す。表1中、「n.d.」は非検知 (not detected) を表す。

【0112】

40

[製造例2]

粘土スラリー用物質として、錯体を17.8 mg (34.2 mmol)、トリイソブチルアルミニウム (0.342 mmol)、粘土スラリー (11.4 ml) を用い、またトルエン (1100 ml)、トリイソブチルアルミニウム (0.5 mmol)、液体プロピレン (264 ml)、重合時の温度を80、全圧を0.8 MPa、重合時間を1.83時間とした以外は全て製造例1と同様の操作にて行った。その結果、245 g のプロピレン重合体が得られた。得られた重合体を分析した結果を表1にまとめて示す。

【0113】

[製造例3]

トルエン (1350 ml)、液体プロピレン (90 ml)、重合時の温度を70、全圧

50

を0.31Mpa、重合時間を2時間とした以外は全て製造例2と同様の操作にて行った。その結果、44gのプロピレン重合体が得られた。得られた重合体を分析した結果を表1にまとめて示す。

【0114】

[製造例4]

液体プロピレン(182ml)、トリイソブチルアルミニウム(0.5mmol)とした以外は全て製造例1と同様の操作にて行った。その結果、39.6gのプロピレン重合体が得られた。得られた重合体を分析した結果を表1にまとめて示す。

【0115】

[製造例5]

(1)ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)]-4H-アズレニル}ハフニウムのラセミ体の合成

2-フルオロ-4-ブロモビフェニル(6.35g, 25.3mmol)を、ジエチルエーテル(50ml)とn-ヘキサン(50ml)の混合溶媒に溶かし、t-ブチルリチウムのn-ペンタン溶液(33ml, 50.6mmol, 1.54N)を-78で滴下した。-10で2時間攪拌し、この溶液に2-エチルアズレン(3.55g, 22.8mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。n-ヘキサン(30ml)を加え、上澄みをデカンテーションで除去した。さらに、この操作をもう一度繰り返した。得られた黄色沈殿に、0でn-ヘキサン(30ml)とテトラヒドロフラン(40ml)を加えた。次いで、N-メチルイミダゾール(50ml)とジメチルジクロロシラン(1.4ml, 11.4mmol)を加え、室温まで昇温し、室温で1時間攪拌した。この後、希塩酸を加え、分液した後有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去すると、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)-1,4-ジヒドロアズレン)の粗生成物(8.3g)が得られた。

【0116】

次に、上記で得られた粗生成物をジエチルエーテル(30ml)に溶かし、-70でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(14.9ml, 22.8mmol, 1.53N)を滴下し、徐々に昇温して、室温で一夜攪拌した。さらに、トルエン(200ml)を加え、-70に冷却し、四塩化ハフニウム(3.6g, 11.4mmol)を加え、徐々に昇温し、室温で4時間攪拌した。得られたスラリーから、減圧下に大部分の溶媒を留去し、ジエチルエーテル(50ml)を加え、得られたスラリーを濾過した。ジエチルエーテル(5ml×2)、エタノール(15ml×2)、n-ヘキサン(10ml×2)で洗浄すると、ジクロロ{1,1'-ジメチルシリレンビス[2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)]-4H-アズレニル}ハフニウムのラセミ・メソ混合物(4.53g, 収率42%)が得られた。得られたラセミ・メソ混合物を<sup>1</sup>H-NMRで分析した結果、ラセミ体76.6%、メソ体23.4%の混合物であることがわかった。

ここで得られたラセミ・メソ混合物(4.5g)をジクロロメタン(35ml)に懸濁し、高圧水銀灯(100W)を用いて1時間光照射した。減圧下に溶媒を留去し、得られた固体にトルエン(25ml)とジクロロメタン(11ml)を加え、60に加熱すると均一溶液となった。減圧下にジクロロメタンを留去すると結晶が析出した。得られた結晶を濾過して、ヘキサン(5ml)で2回洗浄し、減圧下乾燥すると、ラセミ体(1.79g)が得られた。

【0117】

(2) 粘土鉱物の化学処理

500ml丸底フラスコに、脱塩水55.85gと硫酸32.70gおよび水酸化リチウム8.01gを加えて攪拌した後、モンモリロナイト(水澤化学製:水澤スメクタイト)51.65gを添加し、昇温して還流下に140分間処理した。脱塩水300mlを加えて吸引濾過した後、脱塩水600mlに固体成分を分散させて吸引濾過した。この操作をさらにもう1度繰り返した。濾過して得られた残留物を100で乾燥し、酸および金属塩処理モンモリロナイトを得た。

ここで得られた酸および金属塩処理モンモリロナイト 1.05 g を 100 ml 丸底フラスコに採取し、減圧下、200 °C で 2 時間加熱乾燥させた。これに、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.5 mmol / ml) を、精製窒素下で 4.0 ml 添加して、室温で 30 分反応させた後、トルエン 30 ml で 2 回洗浄し、化学処理モンモリロナイトを含有するトルエンスラリーを得た。

【0118】

(3) 予備重合

(2) で得られたトルエンスラリー (固体分として 914.2 mg 含有) からトルエンを抜き出し、残存トルエン量を 1.0 ml とした。このスラリーに、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.5 mmol / ml, 0.5 ml) を加え、さらに、(1) で合成したジクロロ {1,1'-ジメチルシリレンビス [2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニリル)-4H-アズレニル]} ハフニウムのラセミ体のトルエン溶液 (3.0 mmol / ml, 9.2 ml) を加え、室温で 1 時間攪拌し、触媒スラリーを得た。

2 リッターの誘導攪拌式オートクレーブに、精製窒素下、トルエン 40 ml と上記触媒スラリー全量を導入した。攪拌下にプロピレン 11.0 g を導入し、30 °C で 2 時間、次いで 50 °C で 0.5 時間予備重合を行った。予備重合後、未反応のプロピレンをバージし、精製窒素 0.5 MPa で 2 回加圧置換した後予備重合触媒を取り出した。このものは、化学処理モンモリロナイト成分 1 gあたり 9.7 g の重合体を含有していた。

【0119】

(4) 重合

いかり型攪拌翼を内蔵する 2 リッターの誘導攪拌式オートクレーブを精製窒素で置換し、次いで、25 °C で液化プロピレン 750 g を装入した。トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.1 mmol / ml, 5.0 ml) を同温度で圧入後、70 °C まで昇温した。水素を、気相中の水素濃度で 0.2 mol % になるように加えた後、70 °C で、上記 (3) で得られた予備重合触媒を 30.0 mg 加え、重合を開始した。1 時間後、未反応のプロピレンをバージし、重合を終了した。得られたプロピレン重合体の量は 384 g であった。

【0120】

得られた重合体を分析した結果を表 1 に纏めて示す。

なお、<sup>13</sup>C-NMR による頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部のメチル基の炭素原子に由来するピーク : [mmmm] > 99.9 (%) であり、他のペントッドに由来するピークはほとんど見られなかった。

【0121】

[製造例 6]

内容積 50 mL の誘導攪拌式ミクロオートクレーブ内に、高立体特異性アイソタクチックポリプロピレン (31.1 g)、ヘプタン (180 ml)、Pd/C (アルドリッヂ社: 10 重量% Pd/C) (7.87 g) を加えた後、系を密閉系にし、窒素置換を行った。その後、水素を 8.0 MPa 導入し、275 °C まで昇温して、6 時間攪拌を継続した。冷却後、水素をバージして反応を停止した。オートクレーブを開放してポリマーのヘプタン溶液を全量回収し、溶媒ならびに Pd/C 残渣を除去したところ、30.6 g のプロピレン重合体が得られた。

なお、使用した高立体特異性アイソタクチックポリプロピレンの物性は、次の通りである。

MFR : 15,000 g / 10 分;

Tm : 154.9 °C;

Mw : 37,000; Mn : 18,000; Mw / Mn : 2.1;

[mmmm] : 98.4%; [mmmr] : 0.0%; [rmmm] : 0.1%; [rrrr] : 0.2%。

【0122】

10

20

30

40

50

## 【参考例 1】

チーグラー・ナッタ系ポリプロピレン（宇部興産社製、ウベタックUT-2115）の物性を同様に測定した。

## 【0123】

以下の実施例において使用した、基材（B）を構成する各種結晶性ポリプロピレン（ベースPP）のグレード名、物性等を表2に示した。PP-1～PP-5のグレード名はいずれも日本ポリケム社の商品名である。表2中、ペンタッド分率はmmmmペンタッドを指す。

## 【0124】

また、以下の実施例において、エラストマー成分として使用した市販品の各種エラストマー材料のグレード名、物性等を表3に示した。同様に、無機フィラー成分として使用した市販品の各種充填材のグレード名、物性等を表4に示した

10

## 【0125】

また、表2に示す結晶性ポリプロピレンに対して、表3に示すエラストマー成分及び表4に示す無機フィラー成分を所定量配合し、各種のPP基材（B）を製造した。得られたPP基材（B）の物性を表5に示した。なお、PP基材（B）の製造法及び評価の詳細は下記の通りである。

これらの配合成分を、表5に記載された配合割合（重量%）で配合し、フェノール系酸化防止剤（チバスペシャルティケミカルズ社製IRGANOX1010）0.1重量部、リン系酸化防止剤（チバスペシャルティケミカルズ社製IRGAFOS168）0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.2重量部と共に混合した後、2軸押出機（日本製鋼所製TEX30）を用いて、スクリュー回転数300rpm、押出レート15kg/hで溶融混練し、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを用いて、金型温度40、シリンド温度230の条件で射出成形し、樹脂組成物の各種試験片とした。得られた試験片を用いて、上述の方法により、各種物性を評価した。

20

さらに、表5に示した各樹脂組成物を、射出成型機（東芝機械社製IS170）を用いて、成形温度220の設定で、150mm×70mm×2mmの試験片を射出成形し、塗装性評価用の基材とした。

## 【0126】

## 【表1】

30

[表1]

	項目	単位	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	参考例1
一次構造	M <sub>w</sub>	—	110,000	66,000	69,000	130,000	110,000	41,000	18,000
	M <sub>n</sub>	—	31,000	20,000	18,000	41,000	53,000	19,000	4,500
	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	—	3.6	3.2	3.8	3.2	2.1	2.2	5.8
	S <sub>1</sub> /S	%	41.1	35	29.7	45.4	>99.9	10.7	43.9
	S <sub>3</sub> /S	%	1.5	2.7	2.5	1.3	n.d.	6.5	6.6
	S <sub>4</sub> /S	%	4.2	4.9	6.1	3.8	n.d.	11.5	2.1
	4+2S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub>	—	9.04	8.27	7.64	9.82	>1000	5.68	11.3
	結晶化度	%	14.8	12.6	10.5	16.4	48	n.d.	—
	融点T <sub>m</sub>	°C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	156	n.d.	152
	結晶融解熱量	J/g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	157	n.d.	18
物性	ODC100%溶出温度	°C	55	35	35	65	120	25	75
	不溶分(沸騰ヘブタン中 10wt%)	%	<1	<1	<1	<1	98.3	<1	<1
	不溶分(25°Cトルエン中 10wt%)	%	<1	<1	<1	1.5	96.6	<1	31.6
	ノンタック性	—	○	○	○	○	○	×	△

【0 1 2 7】  
【未2】

【表2】

【 0 1 2 8 】  
【表3】

ベースPP	グレード名	TYPE	MFR (PP単独 部)	単独部の Q値	単独部の ベンツトド 率	共重合体 部	共重合体 中の中のエチ レン含量	MFR (トータ ル)
			g／10分	—	%	重量 %	重量 %	g／10分
PP-1	BC06CH	プロック	115	2.8	99	7	41	63
PP-2	BC03GS	プロック	85	2.9	98	18	40	30
PP-3	BC08G	プロック	180	2.3	97	18	40	80
PP-4	MA06	HOMO	60	2.3	98	0	0	60
PP-5	MA4U	HOMO	5	3	97	0	0	2

会社名	MFR g／10分	密度 g／cm <sup>3</sup>	コモノマー種	
			グレード名	会社名
イラストマー-1	EG8200	デュポンダウエラストマー	10.5	0.872 オクテン
イラストマー-2	EG8180	デュポンダウエラストマー	1	0.863 オクテン
イラストマー-3	YA503	三井化学	6.5	0.861 ブテン
イラストマー-4	A4085	三井化学	6.3	0.885 ブテン
イラストマー-5	EP07P	JSR	0.7	0.7 プロピレン
イラストマー-6	EP57P	JSR	0.41	0.86 ジエン・プロピレン
イラストマー-7	G1657	クレイトンポリマーズ	10	— スチレン・エチレン・ブテン

[表3]

【0 1 2 9】

【表4】

10

20

30

40

[表4]

無機充填材	グレード名	会社名	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	径( $\mu\text{m}$ )
タルクー1	MT5D	富士タルク	4.3	—
タルクー2	PKP80	富士タルク	9.5	—
タルクー3	PKP02	富士タルク	12.8	—
ガラスー1	MA411J	旭ファイバー	—	13
マイカー1	マイカ200HK	クラレ	89.8	—
炭カルー1	スノーライト3S	丸尾カルシウム	5	—
ウイスカー1	テイスモD	大塚化学	10~20	—

10

【0 1 3 0】

【表5】

[表5]

基材名	配合組成					MFR (トーチル)	曲げ弾性率 MPa	IZOD衝撃 強度 KJ/m <sup>2</sup>
	ベースPPの種類	重量%	エラストマーの種類	重量%	充填材の種類			
PP基材-1	PP-1	90	エラストマー-2	10	—	—	1150	7.6
PP基材-2	PP-1	70	エラストマー-2	30	—	—	217	63
PP基材-3	PP-1	70	エラストマー-3	30	—	—	207	60
PP基材-4	PP-2	80	エラストマー-1	20	—	—	23	58
PP基材-5	PP-4	80	エラストマー-1	20	—	—	17.8	4.9
PP基材-6	PP-1	60	エラストマー-2	10	タルク-1	30	32.4	3250
PP基材-7	PP-1	60	エラストマー-1	30	タルク-1	10	35.8	1300
PP基材-8	PP-1	60	エラストマー-1	40	タルク-1	10	27	880
PP基材-9	PP-1	60	エラストマー-2	30	タルク-1	10	22	1380
PP基材-10	PP-1	60	エラストマー-3	30	タルク-1	10	34.6	1300
PP基材-11	PP-1	60	エラストマー-4	30	タルク-1	10	32.5	1420
PP基材-12	PP-1	60	エラストマー-5	30	タルク-1	10	22.1	1270
PP基材-13	PP-1	60	エラストマー-6	30	タルク-1	10	15.3	1220
PP基材-14	PP-1	60	エラストマー-7	30	タルク-1	10	37	1230
PP基材-15	PP-2	74	エラストマー-3	16	タルク-1	10	21.5	1270
PP基材-16	PP-3	74	エラストマー-3	16	タルク-1	10	50.8	1170
PP基材-17	PP-5	60	エラストマー-1	30	タルク-1	10	5.9	1410
PP基材-18	PP-1	60	エラストマー-2	30	タルク-2	10	22.4	1280
PP基材-19	PP-1	60	エラストマー-2	30	タルク-3	10	23.9	1210
PP基材-20	PP-1	60	エラストマー-1	30	ガラス-1	10	未測定	未測定
PP基材-21	PP-1	60	エラストマー-1	30	マイカ-1	10	未測定	未測定
PP基材-22	PP-1	60	エラストマー-1	30	炭カーレ-1	10	未測定	未測定
PP基材-23	PP-1	60	エラストマー-1	30	ウイスカ-1	10	未測定	未測定

【0131】

[実施例1]

## (1) プロピレン重合体の無水マレイン酸変性

温度計、攪拌機のついたステンレス耐圧反応容器中に、クロロベンゼン(80g)、製造例1(3)で得られたプロピレン重合体(20g)および無水マレイン酸(4g)を加え、容器内を窒素ガスで置換し、132に昇温した。昇温後、ジクミルペルオキシド(DCPO)のクロロベンゼン溶液(10重量%)16gを、定量ポンプを用いて5時間で供給した後、3時間同温度で攪拌を続けて反応を行った。反応終了後、系を室温付近まで冷却し

、アセトンを加えて、沈殿したポリマーを濾別した。さらにアセトンで沈殿・濾別を繰り返し、最終的に得られたポリマーをアセトンで洗浄した。洗浄後に得られたポリマーを減圧乾燥することにより、白色粉末状の変性樹脂が得られた。この変性樹脂の赤外線吸収スペクトル測定および中和滴定等を行った結果、グラフト量（無水マレイン酸基の含量）は、3.3重量%であった。

ここで得られた無水マレイン酸変性プロピレン重合体15gにトルエン135gを加え、100℃に昇温し、1時間かけて溶解させた。得られた溶液を室温付近まで冷却した後、#400のSUS金網を通して、無水マレイン酸変性プロピレン重合体の10重量%溶液を調製した。

#### 【0132】

10

##### (2) 変性プロピレン重合体の物性評価

表5に示す各種のPP基材で作成した射出成形試験片（イソプロピルアルコールで表面を清拭したもの）に、上記（1）で得られた無水マレイン酸変性プロピレン重合体のトルエン溶液を塗布量3～5g/m<sup>2</sup>で噴霧塗布した。次にこの成形試験片を25℃にて1時間静置した後、セーフベンドライヤー中にて80℃、30分間乾燥させた。次いで、この乾燥品を25℃にて1時間静置させた後、その塗膜の上からベースコートとしてアクリルポリオールウレタン塗料（関西ペイント社製：商品名レタンPG80111）を、所定量の硬化剤と配合して、フォードカップ4番にて専用シンナーで粘度調整を行い、粘度が12～13秒となるように調整した後、乾燥塗布量が50～60gになるように噴霧塗装し、セーフベンドライヤー中にて100℃、30分間焼き付けを行った。さらに、25℃にて10日間静置し養生した。得られた塗装物について層間密着性試験を行った。また、耐水性試験及び耐ガソホール性試験も行った。その結果を以下の実施例と纏めて表6（1）～表6（2）に示す。

20

#### 【0133】

##### [実施例2]

トルエン（80g）、製造例2で合成したプロピレン重合体（20g）、及び無水マレイン酸を10g、ジクミルペルオキシド（DCPO）のトルエン溶液（10重量%）12gを用い、110℃にて反応した以外は、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行い、該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

#### 【0134】

30

##### [実施例3]

製造例2で合成したプロピレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行い、該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

#### 【0135】

##### [実施例4]

製造例3で合成したプロピレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行い、該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

#### 【0136】

40

##### [実施例5]

製造例4で合成したプロピレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行い、該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

#### 【0137】

##### [実施例6]

無水マレイン酸（4g）の代わりにメタクリル酸（5g）を使用し、ジクミルペルオキシド（DCPO）のクロロベンゼン溶液（10重量%）の添加量を16gから5gへ変えた以外は、実施例1と同様の操作にて変性樹脂が得られた。この変性樹脂の赤外線吸収スペクトル測定を行った結果、グラフト量（メタクリル酸基の含量）は、1.1重量%であった。

50

該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

【0138】

[実施例7]

無水マレイン酸(4g)の代わりに2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA、5g)を使用し、ジクミルペルオキシド(DCPO)のクロロベンゼン溶液(10重量%)の添加量を16gから5gへ変えた以外は、実施例1と同様の操作にて変性樹脂が得られた。この変性樹脂の赤外線吸収スペクトル測定を行った結果、グラフト量(2-ヒドロキシエチルメタアクリレート基の含量)は、1.0重量%であった。該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

【0139】

10

[実施例8]

無水マレイン酸(4g)の代わりに2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA、5g)およびスチレン(St、5g)を使用し、ジクミルペルオキシド(DCPO)のクロロベンゼン溶液(10重量%)の添加量を16gから5gへ変えた以外は、実施例1と同様の操作にて変性樹脂が得られた。この変性樹脂の赤外線吸収スペクトル測定を行った結果、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート基の含量は、2.5重量%であった。該変性重合体を用いて塗装物を作成し、同様に物性評価試験を行った。

【0140】

[比較例1]

製造例5で合成したプロピレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行った。変性プロピレン重合体のグラフト量は3.4重量%であり、溶解性試験を行ったところ、トルエンへの溶解性が悪く96%以上不溶解物が得られ塗装評価ができなかった。但し、ノンタック性は優れていた。その結果を以下の比較例と纏めて表7(1)～表7(2)に示す。

20

【0141】

[比較例2]

製造例6で合成したプロピレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行った。変性プロピレン重合体のグラフト量は3.5重量%であり、溶解性試験を行ったところ、トルエンへの溶解性は良好であったが、べたつきが多く、塗装評価には至らなかった。またタック性にも問題があった。

30

【0142】

[比較例3]

チーグラー・ナッタ触媒系ポリプロピレン(宇部興産社製ウベタックUT-2115)を用い、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行った。変性プロピレン重合体のグラフト量は3.4重量%であり、トルエンの溶解性試験を行ったところ、不溶解物が29.5重量%と多く、塗装評価ができなかった。またタック性にも問題があった。

【0143】

[比較例4]

プロピレン・ブテン-1共重合体(三井化学社製タフマーXR-110T、プロピレン成分:ブテン-1成分=76:24)を用い、実施例1と同様の操作にて無水マレイン酸変性を行った。変性プロピレン重合体のグラフト量は3.0重量%であり、トルエンの溶解性試験を行ったところ、不溶解物が67.4重量%と多く、塗装評価ができなかった。但し、ノンタック性は優れていた。

40

【0144】

[比較例5]

変性重合体として、無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン(Eastman社、CP-343-1)を用いて、塗装評価を行った。ノンタック性は優れていたが、特に密着性と耐水性に劣るものであった。

【0145】

【表6】

50

[表6(1)]

項目		備考	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
変性条件 仕込量	重合体	重量部	100	100	無水マレイン 酸 20	無水マレイン 酸 20	無水マレイン 酸 20	無水マレイン 酸 20	100	100	100
	モノマー	重量部	400	400	400	400	400	400	25	25	HEMA 25 St 25
	溶媒	重量部	8	7	8	8	8	8	400	400	400
	DCPO	温度	132	110	132	132	132	132	132	132	132
	変性度	重量%	3.3	1.1	3.2	3.2	3.3	3.3	1.0	1.0	2.5
	ゲラフト量	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○
物性 溶解性	不溶分(トルエン 10wt%中)	重量%	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	ノンタック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PP基材-1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
塗装成形 密着性	PP基材-5	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-6	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-7	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-8	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-9	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-10	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
体の評価	PP基材-11	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-12	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-13	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-14	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-15	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-16	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性	PP基材-17	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-18	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-19	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-20	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-21	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	PP基材-22	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性	PP基材-23	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

[0 1 4 6]

[表7]

[表6(2)]

[表6(2)]

項目	備考	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
塗装成形体の評価	耐ガソル性	分	○	△	○	△	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	○	○	◎	○	○	◎
			◎	○	○	○	◎	○	○	◎
			○	△	○	△	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
			◎	○	◎	○	◎	○	○	◎
耐水性	個/個	PP基材-1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-5	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-6	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-7	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-8	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-9	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-10	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-11	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-12	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-13	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-14	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-15	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-16	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-17	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-18	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-19	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-20	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-21	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-22	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PP基材-23	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

【0147】

【表8】

[表7(1)]

10

20

30

40

[表7(1)]

	項目	備考	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
変性条件	仕込量	重合体		製造例5	製造例6	UT-2115	XR110T	CP-343-1
		重量部		100	100	100	100	
		モノマー	重量部	無水マレイン酸 20	無水マレイン酸 20	無水マレイン酸 20	無水マレイン酸 20	
		溶媒	重量部	400	400	400	400	
	開始剤	重量部		8	8	8	8	
	変性温度	°C		132	132	132	132	
物性	溶解性	グラフト量	重量%	3.4	3.5	3.4	3.0	
		評価		×	○	×	×	○
		不溶分(トルエン 10wt%中)	%	96	<1	29.5	67.4	<1
	密着性	ノンタック性		○	×	×	○	○
		PP基材-1					0/100	
		PP基材-2					100/100	
塗装成形体の評価	密着性	PP基材-3					100/100	
		PP基材-4					40/100	
		PP基材-5					40/100	
		PP基材-6					0/100	
		PP基材-7					100/100	
		PP基材-8					100/100	
		PP基材-9					100/100	
		PP基材-10					100/100	
		PP基材-11					100/100	
		PP基材-12	(個/個)				100/100	
		PP基材-13					100/100	
		PP基材-14					100/100	
		PP基材-15					40/100	
		PP基材-16					40/100	
		PP基材-17					100/100	
		PP基材-18					100/100	
		PP基材-19					100/100	
		PP基材-20					100/100	
		PP基材-21					100/100	
		PP基材-22					100/100	
		PP基材-23					100/100	

【0148】

【表9】

[表7(2)]

10

20

30

[表7(2)]

	項目	備考	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
塗 装 成 形 体 の 評 価	耐ガソホ ル性	PP基材-1	分				○	
		PP基材-2					◎	
		PP基材-3					◎	
		PP基材-4					○	
		PP基材-5					○	
		PP基材-6					○	
		PP基材-7					○	
		PP基材-8					○	
		PP基材-9					○	
		PP基材-10					○	
		PP基材-11					○	
		PP基材-12					○	
		PP基材-13					○	
		PP基材-14					○	
		PP基材-15					○	
		PP基材-16					○	
		PP基材-17					○	
		PP基材-18					○	
		PP基材-19					○	
		PP基材-20					○	
		PP基材-21					○	
		PP基材-22					○	
		PP基材-23					○	
塗 装 成 形 体 の 評 価	耐水性	PP基材-1	個/個				0/100	
		PP基材-2					80/100	
		PP基材-3					80/100	
		PP基材-4					20/100	
		PP基材-5					20/100	
		PP基材-6					0/100	
		PP基材-7					80/100	
		PP基材-8					100/100	
		PP基材-9					80/100	
		PP基材-10					80/100	
		PP基材-11					80/100	
		PP基材-12					80/100	
		PP基材-13					80/100	
		PP基材-14					80/100	
		PP基材-15					0/100	
		PP基材-16					0/100	
		PP基材-17					80/100	
		PP基材-18					80/100	
		PP基材-19					80/100	
		PP基材-20					80/100	
		PP基材-21					80/100	
		PP基材-22					80/100	
		PP基材-23					80/100	

10

20

30

40

【0149】

## 【発明の効果】

本発明のポリプロピレン系塗装成形体は、塗膜密着性に優れ、さらに剛性、耐衝撃性に優れた物性バランスを有する。又、地球環境に有害なハロゲン類を使用していないため、地球環境保護に役立つばかりでなく、ハロゲンの耐候性等への悪影響が大幅に軽減されるため、塗装成形体が長期安定性に優れ、その結果ライフサイクルの延長をもたらし、ひいては限りある地球資源の節約にも貢献する技術開発であるため、その工業的価値は極めて大きい。

---

フロントページの続き

(72)発明者 尾上 真人  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 芦原 照明  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 畑 和行  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 清水 史彦  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 残華 幸仁  
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社 材料開発センター内

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特表平09-510745 (JP, A)  
特開平02-173008 (JP, A)  
特開平02-173009 (JP, A)  
特開2001-114961 (JP, A)  
特開平08-217835 (JP, A)  
特開平11-269206 (JP, A)  
特開2003-313331 (JP, A)  
特開2004-083683 (JP, A)  
特開2004-083685 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/04-06  
C08F 10/00-14, 110/00-14, 210/00-18, 255/00-10  
C08L 1/00-101/14  
C09D 1/00-10/00, 101/00-201/10  
C09J 1/00-5/10, 9/00-201/10