

(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2013-151669

(P2013-151669A)

(43) 公開日 平成25年8月8日(2013.8.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08G 81/02</b> (2006.01)	C08G 81/02	4 J 002
<b>C08L 23/00</b> (2006.01)	C08L 23/00	4 J 031
<b>C08L 75/04</b> (2006.01)	C08L 75/04	4 J 038
<b>C09D 123/02</b> (2006.01)	C09D 123/02	
<b>C09D 175/04</b> (2006.01)	C09D 175/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-282343 (P2012-282343)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成24年12月26日 (2012.12.26)	(72) 発明者	宇津井 智 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-289031 (P2011-289031)	(72) 発明者	北村 能雄 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成23年12月28日 (2011.12.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
			F ターム (参考) 4J002 BB031 BB051 BB121 BB141 BB151 BB171 BB282 CA002 CK052 GH01 4J031 AA12 AA56 AB01 AC07 AC09 AD01 AE03 AF10 AF12 4J038 CB001 DG001 GA06 GA09 NA04 NA12 PC08

(54) 【発明の名称】樹脂用改質剤

## (57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン樹脂基材と、極性の異なる上膜との密着性、および耐衝撃性に優れる塗膜、並びに、上膜との密着性および耐衝撃性に優れるポリオレフィン樹脂成形品を与えるポリオレフィン樹脂用改質剤を提供する。

【解決手段】 酸無水物変性ポリオレフィン (a) と1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー (b) を、酸無水物基と1級アミノ基の当量比10/90~90/10で反応させてなるウレタン変性ポリオレフィン (A) を含有してなる樹脂用改質剤 (X)。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸無水物変性ポリオレフィン( a )と1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー( b )を、酸無水物基と1級アミノ基の当量比10 / 90 ~ 90 / 10で反応させてなるウレタン変性ポリオレフィン( A )を含有してなる樹脂用改質剤( X )。

## 【請求項 2】

請求項1記載の樹脂用改質剤( X )およびポリオレフィン樹脂( B )を含有してなる樹脂組成物。

## 【請求項 3】

( X )と( B )の重量比が0.5 / 99.5 ~ 50 / 50である請求項2記載の樹脂組成物。

10

## 【請求項 4】

請求項2または3記載の樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【請求項 5】

請求項4記載の成形品に塗装および/または印刷を施してなる成形物品。

## 【請求項 6】

請求項1記載の樹脂用改質剤( X )を含有してなる塗料。

## 【請求項 7】

請求項6記載の塗料を樹脂基材に塗布してなる塗装品。

20

## 【請求項 8】

酸無水物変性ポリオレフィン( a )と1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー( b )を、酸無水物基と1級アミノ基の当量比10 / 90 ~ 90 / 10で反応させてウレタン変性ポリオレフィン( A )とすることを特徴とする該ウレタン変性ポリオレフィン( A )を含有してなる樹脂用改質剤( X )の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は樹脂用改質剤に関する。さらに詳しくは、極性の異なる樹脂間の密着性を向上させる樹脂用改質剤に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、プラスチック基材の下塗り塗膜用の塗装剤等に用いられる、オレフィン系樹脂およびウレタン系樹脂からなる水性樹脂組成物としては水性化オレフィン系樹脂と水性化ウレタン系樹脂の混合物、あるいはオレフィン系樹脂とウレタン系樹脂からなる混合物の水性樹脂組成物等が知られている( 例えは特許文献1参照 )。

しかし水性化オレフィン系樹脂と水性化ウレタン系樹脂の混合物は、組成物としての安定性に欠けることから、乾燥後の塗膜が不均一になりやすく、満足できる塗膜物性( 機械的強度、密着性等、以下同じ。 )も得られないという問題がある。

また、オレフィン系樹脂とウレタン系樹脂からなる混合物の水性樹脂組成物はこれらの樹脂間に化学的結合を有しないため、やはり乾燥後の塗膜が不均一となり塗膜物性も不十分である。さらに、該組成物では通常オレフィン系樹脂の割合が少ないため、プラスチック基材とくに未洗浄のポリオレフィン系樹脂に対する密着性が不十分である。

40

そこでオレフィン系樹脂の一部に水酸基を持たせ、イソシアネート基を有するウレタン系樹脂とウレタン結合を介して化学結合させることにより、乾燥後の塗膜を均一化させて塗膜物性を改善するとともに、ポリオレフィン系樹脂基材との密着性の向上をも図ろうとする検討がなされている( 例えは、特許文献2参照 )。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開平3-124779号公報

50

【特許文献 2】特開平 6 - 271642 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら上記特許文献 2 におけるオレフィン系樹脂の水酸基とウレタン系樹脂のイソシアネート基とのウレタン化反応はその収率が低いことから、オレフィン系樹脂に対するウレタン系樹脂の導入量を十分高めることができない。その結果、該組成の下塗り膜と、ウレタン系樹脂が一般的な上膜（中塗り膜もしくは上塗り膜等）との密着性や、これら塗膜形成後の成形品の耐衝撃性が満足のいくものではなく、さらなる改良が求められている。

本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂基材と上膜との密着性および耐衝撃性に優れる塗膜、並びに、上膜との密着性および耐衝撃性に優れるポリオレフィン樹脂成形品を与えるポリオレフィン樹脂用改質剤を提供することにある。

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、酸無水物変性ポリオレフィン（a）と、1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー（b）を、酸無水物基と1級アミノ基の当量比 10 / 90 ~ 90 / 10 で反応させたウレタン変性ポリオレフィン（A）を含有してなる樹脂用改質剤（X）である。

【発明の効果】

【0006】

本発明の樹脂用改質剤は下記の効果を奏する。

（1）該改質剤は樹脂基材表面の改質効果に優れ、該改質剤を塗布してポリオレフィン樹脂等の樹脂基材表面に形成される塗膜は、樹脂基材および上膜（中塗り膜もしくは上塗り膜等）との密着性に優れ、しかも耐衝撃性に優れる。

（2）該改質剤は基材樹脂の改質効果に優れ、該改質剤および基材樹脂を含有する樹脂組成物を成形してなる成形品は、該上膜との密着性に優れ、しかも耐衝撃性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

[ウレタン変性ポリオレフィン（A）]

本発明におけるウレタン変性ポリオレフィン（A）は、酸無水物変性ポリオレフィン（a）と1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー（b）を反応させてなる。

【0008】

[酸無水物変性ポリオレフィン（a）]

酸無水物変性ポリオレフィン（a）としては、下記（a1）、（a2）およびこれらの混合物等が挙げられる。

（a1）：ポリオレフィンと酸無水物との反応生成物

（a2）：塩素を有する（a1）

これらのうち、環境保護の観点から好ましいのは（a1）である。

【0009】

（a1）を構成するポリオレフィンとしては、炭素数（以下 C と略記）2 ~ 4 のオレフィン、例えばエチレン、プロピレンおよび 1 - ブテンからなる群から選ばれる - オレフィンの単独重合体、これらの - オレフィンの 2 種以上からなる共重合体、並びに、これら - オレフィンの少なくとも 1 種と他の - オレフィンの少なくとも 1 種との共重合体が挙げられる。

他の - オレフィンとしては C 5 ~ 18 のオレフィン、例えば 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン等が挙げられる。

【0010】

上記ポリオレフィンの重量平均分子量 [以下 M<sub>w</sub> と略記。測定は後述の条件で測定されるゲルパーキュレーションクロマトグラフィー (GPC) 法による。] はポリオレフィン樹

脂基材およびその表面の改質性の観点から好ましくは1,000～500,000、さらに好ましくは2,000～450,000、とくに好ましくは4,000～400,000であり、数平均分子量（以下Mnと略記。測定はMwと同様にGPC法による。）は、同様の観点から好ましくは500～250,000、さらに好ましくは1,000～225,000、とくに好ましくは2,000～200,000である。

#### 【0011】

該ポリオレフィンは、上記オレフィンの重合法や、高分子量ポリオレフィン（Mw100,000～600,000）の熱減成法により得られるが、後述の酸無水物による変性の容易さの観点から熱減成法により得られる、二重結合を有するものが好ましい。

熱減成法によるポリオレフィンは、例えば特開平3-62804号公報記載の方法に準じて得ることができる。

該熱減成法により得られるポリオレフィン中の二重結合の平均数は、後述の酸無水物による変性の容易さおよび工業上の観点から好ましくは、C1,000個当たり0.01～280個、さらに好ましくは0.02～224個、とくに好ましくは0.03～140個である。1分子当たりの二重結合の平均数は、後述の酸無水物による変性の容易さおよび工業上の観点から好ましくは、0.2～10、さらに好ましくは0.3～8、とくに好ましくは0.5～5である。

#### 【0012】

上記二重結合の平均数は、<sup>1</sup>H-NMR（核磁気共鳴）分光法のスペクトルから求めることができる。すなわち、該スペクトル中のピークを帰属し、該ポリオレフィンの4.5～6.0 ppmにおける二重結合由来の積分値および該ポリオレフィン由来の積分値から、その二重結合数と炭素数の相対値を求め、炭素1,000個当たりの該ポリオレフィンの分子末端および/または分子鎖中の二重結合数を算出する。後述の実施例における二重結合の平均数は該方法に従った。

熱減成法によれば、Mnが800～6,000の範囲で、1分子当たりの平均末端二重結合数が1.5～2の低分子量ポリオレフィンが容易に得られる[例えば、村田勝英、牧野忠彦、日本化学会誌、192頁（1975）参照]。

#### 【0013】

本発明におけるGPCの測定条件は下記のとおりである。

<GPC測定条件>

- [1] 装置 : Waters 150-CV [Waters(株)製]
- [2] カラム : PL gel 10.MIXED-B [ポリマーラボラトリーズ(株)製]
- [3] 溶離液 : o-ジクロロベンゼン
- [4] 基準物質 : ポリスチレン
- [5] 注入条件 : サンプル濃度3mg/ml、カラム温度135

#### 【0014】

上記(a1)を構成する酸無水物としては、C4～10の不飽和ポリ（n=2～3またはそれ以上、好ましくは2）カルボン酸の無水物、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、アコニット酸が挙げられる。これらは1種単独でも、2種またはそれ以上併用してもいずれでもよい。

これらのうち前記ポリオレフィンとの反応性と工業上の観点から好ましいのは、不飽和ジカルボン酸の無水物、さらに好ましいのは無水マレイン酸である。

#### 【0015】

前記ポリオレフィンと酸無水物とを反応させる方法としては、公知の方法でよく、例えば不活性ガス（窒素ガス等）雰囲気中、芳香族および/または塩素化炭化水素等の溶剤の存在下または不存在下、かつラジカル発生触媒の存在下または不存在下で、ポリオレフィンを通常120～220に加熱して溶解もしくは溶融し、次いで、酸無水物を分割または一括投入して反応（グラフト重合等）させることにより(a1)を得ることができる。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

(a1) の製造において、ポリオレフィンの重量に基づく酸無水物の使用割合(重量%)は、後述する(a)とウレタンプレポリマー(b)との反応性、および後述のポリオレフィン樹脂組成物における樹脂用改質剤(X)とポリオレフィン樹脂との親和性、該(X)からなる塗膜とポリオレフィン樹脂基材との密着性の観点から好ましくは0.5~20%、さらに好ましくは1~15%である。

#### 【0017】

前記ラジカル発生触媒としては、例えばアゾ化合物(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレノニトリル等)および過酸化物[单官能(分子内にパーオキシド基を1個有するもの)[ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等]および多官能(分子内にパーオキシド基を2個以上有するもの)[2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、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、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジアリルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート等]]が挙げられる。

これらのうち、ポリオレフィンと酸無水物との反応性の観点から好ましいのは過酸化物、さらに好ましいのは单官能過酸化物、とくに好ましいのはジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドおよびジクミルパーオキシドである。

#### 【0018】

ラジカル発生触媒の使用量は、酸無水物の重量に基づいてポリオレフィンとの反応性および工業上の観点から好ましくは0.01~40%、さらに好ましくは0.1~30%である。

#### 【0019】

酸無水物変性ポリオレフィン(a)のうち、(a2)は塩素を有する(a1)であり、下記(1)または(2)の方法により得ることができる。

(1)(a1)を直接塩素化する方法。

(2)塩素化されたポリオレフィンを前記のように酸無水物変性する方法。

これらのうち酸無水物変性のし易さの観点から好ましいのは(1)の方法である。

#### 【0020】

(a2)を製造する場合の塩素化反応は公知の方法で実施でき、例えば(a1)もしくはポリオレフィンを四塩化炭素等の塩素化炭化水素溶剤に加熱溶解し、50~120で塩素ガスを吹き込み反応させることにより(a2)を得ることができる。該塩素化反応を促進させるため紫外線を照射してもよく、また加圧下で行ってもよい。

(a2)中の結合塩素量は、(a2)の重量に基づいて、ウレタン系樹脂等の上膜との密着性およびポリオレフィン樹脂基材との密着性の観点から好ましくは0.5~50%、さらに好ましくは1~35%である。なお、上記結合塩素量は、JIS K 7385(プラスチック-塩化ビニルホモポリマー及びコポリマー-塩素含有量の求め方)に準じて測定することができる。

#### 【0021】

(a)のMwは、ポリオレフィン樹脂基材およびその表面の改質性の観点から、好ましくは1,000~800,000、さらに好ましくは2,000~700,000、とくに好ましくは4,000~600,000であり、Mnは同様の観点から、好ましくは500~400,000、さらに好ましくは1,000~350,000、とくに好ましくは2,000~300,000である。

#### 【0022】

(a)の酸価(単位はmg KOH/g)は、後述する(a)とウレタンプレポリマー(b)との反応性、および後述のポリオレフィン樹脂組成物における樹脂用改質剤(X)とポリオレフィン樹脂との親和性、該(X)からなる塗膜とポリオレフィン樹脂基材との密着性の観点から、好ましくは1~100、さらに好ましくは2.5~75である。ここにおいて酸価は、JIS K 0070に準じて、例えば以下の(i)~(iii)の手順で測定して得られる値である。後述の酸価の測定はこの方法に従った。

(i) 100 に温度調整したキシレン 100 g に (A) 1 g を溶解させる。

(ii) フェノールフタレンを指示薬として、0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液 [商品名「0.1 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液」、和光純薬工業(株)製] で滴定を行う。

(iii) 滴定に要した水酸化カリウム量を mg に換算して酸価(単位: mg KOH/g)を算出する。

【0023】

[1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー(b)]

本発明における1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー(b)は、ウレタンプレポリマー(b0)の少なくとも1末端[好ましくは2官能の(b0)の両末端もしくは片末端]に1級アミノ基を有するものである。10

(b0)は、ポリイソシアネート(以下PI略記)と活性水素原子含有化合物であるポリオール(PH)とを反応させることにより得られる。

【0024】

ポリイソシアネート(PI)としては、従来ポリウレタン樹脂製造に使用されているものが使用でき、2個~3個またはそれ以上のイソシアネート基を有するC6~20(但しイソシアネート基中の炭素を除く、以下同様)の芳香族PI、C2~18の脂肪族PI、C4~15の脂環式PI、C8~15の芳香脂肪族PIおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0025】

芳香族PIとしては、例えば1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート(ジイソシアネートは以下DIと略記)、2,4-および/または2,6-トリレンDI(TDI)、4,4'-および/または2,4'-ジフェニルメタンDI(MDI)、1,5-ナフチレンDI、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート(トリイソシアネートは以下TIと略記)、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート;20

【0026】

脂肪族PIとしては、例えばエチレンDI、テトラメチレンDI、ヘキサメチレンDI(HDI)、ドデカメチレンDI、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンDI、リジンDI、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート;30

【0027】

脂環式PIとしては、例えばイソホロンDI(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンDI(水添MDI)、シクロヘキシレンDI、メチルシクロヘキシレンDI(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および2,6-ノルボルナンジイソシアネート;

【0028】

芳香脂肪族PIとしては、例えばm-およびp-キシリレンDI(XDI)、-,-,-,テトラメチルキシリレンDI(TMIXDI)が挙げられる。

【0029】

これらのPIのうち、硬化物の耐候性、耐黄変性の観点から好ましいのは脂肪族PIおよび脂環式PI、さらに好ましいのは脂環式PI、とくに好ましいのは、IPDIおよび水添MDIである。40

【0030】

ポリオール(PH)には、水酸基当量(Mnもしくは分子量と水酸基価から算出される、水酸基1個当たりの分子量)150以上(好ましくは155~5,000、さらに好ましくは160~3,000)の高分子ポリオール、水酸基当量150未満の低分子ポリオールおよびこれらの2種以上の併用が含まれる。

【0031】

上記高分子ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール(PE)およびポリエステルポリオール(PS)等が挙げられる。50

## 【0032】

ポリエーテルポリオール(PE)としては、脂肪族PEおよび芳香環含有PEが挙げられる。

## 【0033】

脂肪族PEとしては、例えばポリオキシエチレン[ポリエチレングリコール(以下PEGと略記)等]、ポリオキシプロピレン[ポリプロピレングリコール(以下PPGと略記)等]、ポリオキシエチレン/プロピレン(付加形式はブロックおよび/またはランダムのいずれでもよい)およびポリテトラメチレンエーテルグリコール(以下PTMGと略記)等が挙げられる。

## 【0034】

芳香環含有PEとしては、ビスフェノール型PE、例えばビスフェノールAのエチレンオキサイド(以下EOと略記)2~20モル付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド(以下POと略記)2~20モル付加物、ビスフェノールAのEO/PO(付加形式はブロックおよび/またはランダムのいずれでもよい)2~20モル付加物、およびゾルシンのEOおよび/またはPO2~20モル付加物等が挙げられる。

## 【0035】

ポリエーテルポリオール(PE)は、触媒(アルカリ金属水酸化物、ルイス酸等)の存在下で、脂肪族または芳香環含有の低分子量活性水素原子含有化合物にEOおよび/またはPOを開環付加反応させて得られる。

## 【0036】

ポリエーテルポリオール(PE)のMnは、後述の成形品等の機械的強度および樹脂基材や上膜との密着性の観点から好ましくは200~15,000、さらに好ましくは250~10,000、とくに好ましくは300~6,000である。

## 【0037】

ポリエステルポリオール(PS)としては、縮合型ポリエステルポリオール、ポリラクtonポリオール、ポリカーボネットポリオール、ヒマシ油ポリオール等が挙げられる。

## 【0038】

縮合型ポリエステルポリオールは、低分子量(C2以上かつMn300以下)の多価アルコールと、C2~20の多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とのポリエステルポリオールである。

該多価アルコールとしては、2価~8価またはそれ以上の、脂肪族多価アルコール、フェノールのアルキレンオキサイド(以下AOと略記)低モル(2~10モル)付加物等が挙げられる。該多価アルコールのうち、前記上膜等の樹脂との密着性の観点から好ましいのは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール(以下それぞれEG、PG、1,4-BD、NPG、1,6-HDと略記)、ビスフェノールAのEOおよび/またはPO低モル付加物、およびこれらの併用である。

## 【0039】

前記多価カルボン酸としては、ジカルボン酸[脂肪族(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸等)、脂環式(ダイマー酸等)、芳香族(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等)]、3価またはそれ以上のポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸等)；前記エステル形成性誘導体としては、これらの無水物(無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等)、これらの酸ハロゲン化物(アジピン酸ジクロライド等)、これらの低分子量アルキル(C1~3)エステル(コハク酸ジメチル、フタル酸ジメチル等)、およびこれらの併用が挙げられる。

## 【0040】

縮合型ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエ

10

20

30

40

50

チレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペートジオール、ポリ(3-メチルベンチレンアジペート)ジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリネオペンチルテレフタレートジオールが挙げられる。

【0041】

ポリエステルポリオール(PS)のうち、ポリラクトンポリオールは、前記低分子量の多価アルコールへのラクトンの重付加物であり、ラクトンとしてはC4~12のラクトンが使用でき、例えば-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン等が挙げられる。10

ポリラクトンポリオールの具体例としては、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等が挙げられる。

【0042】

ポリエステルポリオール(PS)のうち、ポリカーボネートポリオールは、前記低分子量の多価アルコールへのアルキレンカーボネートの重付加物であり、アルキレンカーボネートとしてはC2~8のアルキレンカーボネートが使用でき、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびこれらの併用等が挙げられる。

ポリカーボネートポリオールの具体例としては、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等が挙げられる。20

ポリカーボネートポリオールの市販品としては、ニッポラン980R[Mn2,000,日本ポリウレタン工業(株)製]、T5652[Mn2,000,旭化成(株)製]、T4672[Mn2,000,旭化成(株)製]等が挙げられる。

【0043】

ポリエステルポリオール(PS)のうち、ヒマシ油ポリオールには、ヒマシ油、およびポリオールまたはAOで変性されたヒマシ油が含まれる。

変性ヒマシ油はヒマシ油とポリオールとのエステル交換および/またはAO付加により製造できる。

ヒマシ油ポリオールとしては、ヒマシ油、トリメチロールプロパン(以下TMPと略記)変性ヒマシ油、ペンタエリスリトール変性ヒマシ油、ヒマシ油のEO(4~30モル)付加物等が挙げられる。30

【0044】

これらのポリオール(PH)のうち、後述の成形品等の機械的強度の観点から好ましいのはポリエステルポリオール(PS)、さらに好ましいのは縮合型ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールである。

【0045】

ポリオール(PH)のうち、水酸基当量150未満の低分子ポリオールとしては、脂肪族多価(2価~4価またはそれ以上)アルコール、脂環含有多価(2価)アルコール、芳香環含有多価(2~4価)アルコールが挙げられる。

脂肪族の2価アルコールとしては、EG、PG、1,4-BD、NPG、1,6-HD、3価アルコールとしては、グリセリン(以下GRと略記)、TMP等；脂環含有2価アルコールとしては、1,4-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等；芳香環含有多価(2~4価)アルコールとしては、キシリレングリコール、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールAのEOおよび/またはPO低(1~10)モル付加物等が挙げられる。40

これらの低分子ポリオールのうち、耐水性、耐熱黄変性の観点から好ましいのは2~3価の脂肪族アルコール、脂肪族2価アルコールとしてさらに好ましいのはEG、PG、1,4-BD、NPG、1,6-HD、脂肪族3価アルコールとしてさらに好ましいのはTMPである。

【0046】

10

20

30

40

50

本発明の樹脂用改質剤として、ウレタン変性ポリオレフィン（A）を水性分散体として用いる場合は、（A）の水への分散安定性を向上させる観点から、ウレタンプレポリマー（b0）は、活性水素原子含有基とともに親水性基（後述のカルボキシル基、スルホ基、スルファミン酸基等）をも有する構成成分を含有してもよい。

該親水性基の含有量は通常ウレタンプレポリマー（b0）の重量に基づいて5%以下、ウレタン変性ポリオレフィン（A）の水への分散安定性および硬化物の耐水性の観点から好ましくは0.5~3%である。

ウレタンプレポリマー（b0）中に該親水性基を導入するためには、活性水素原子含有基と親水性基を有する化合物を原料の1成分として使用する方法が挙げられ、該化合物としては、ウレタン変性ポリオレフィン（A）を水中に安定的に分散させるための親水性基を有し、かつ、ポリイソシアネート（PI）との反応によってウレタンプレポリマー（b0）の分子鎖中に組み込まれるような活性水素原子含有基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2~3個有する化合物が好ましい。

#### 【0047】

該化合物の使用量は、ウレタンプレポリマー（b0）の重量に基づく親水性基の含有量が通常5%以下となる量であり、ウレタン変性ポリオレフィン（A）の水への分散安定性および硬化物の耐水性の観点から好ましくは該親水性基の含有量が0.5~3%となる量である。

#### 【0048】

活性水素原子含有基と親水性基とを含有する該化合物としては、アニオン性基-活性水素原子含有化合物およびカチオン性基-活性水素原子含有化合物等が挙げられる。

アニオン性基-活性水素原子含有化合物としては、親水性基としてカルボキシル基を有するもの[C1~20のもの、例えばジアルキロールアルカン酸（2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールヘプタン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸等）、酒石酸、アミノ酸（グリシン、アラニン、バリン等）]；親水性基としてスルホン酸基を有するもの[C1~20のもの、例えば3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸、スルホイソフタル酸ジ(エチレングリコール)エステル]；親水性基としてスルファミン酸基を有するもの[C1~20のもの、例えばN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸]、およびこれらの塩類が挙げられる。

#### 【0049】

上記塩類としては、例えばアンモニア、C1~10のアミン化合物またはアルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウム等）の水酸化物等の中和剤による中和塩が挙げられる。

C1~10のアミン化合物としては、1級アミン（モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン等）、2級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン等）、3級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエタノールアミン等）が挙げられる。

上記中和剤のうち、焼付け後の硬化物の耐水性の観点から好ましいのは、蒸気圧の高い化合物である。

該観点から好ましいのはアンモニア、C1~10のアミン化合物、さらに好ましいのはアンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、とくに好ましいのはアンモニア、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、最も好ましいのはアンモニアである。

#### 【0050】

アニオン性基-活性水素原子含有化合物のうち、ウレタン変性ポリオレフィン（A）の分散安定性の観点から好ましいのは、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸およびこれらの塩類、さらに好ましいのは該塩類のうちのアンモニアもしくはC1~10のアミン化合物の中和塩である。

10

20

30

40

50

## 【0051】

カチオン性基 - 活性水素原子含有化合物としては、C 3 ~ 20 の 3 級アミノ基含有ジオール [ N - アルキルジアルカノールアミン ( N - メチル - 、 N - プロピル - および N - ブチルジエタノールアミン、 N - メチルジプロパノールアミン等 ) 、 N , N - ジアルキルアルカノールアミン ( N , N - ジメチルエタノールアミン等 ) 等 ] 、およびこれらの塩類が挙げられる。

## 【0052】

上記塩類としては、C 1 ~ 20 のモノカルボン酸 ( ギ酸、酢酸、プロパン酸等 ) 等の中和剤による中和塩、および硫酸ジメチル、炭酸ジメチル、メチルクロライド、ベンジルクロライド等の 4 級化剤による 4 級塩が挙げられる。

上記中和剤のうち、焼付け後の硬化物の耐水性の観点から好ましいのは、蒸気圧の高い化合物である。

該観点から好ましいのは C 1 ~ 10 のモノカルボン酸 ( 酢酸、プロパン酸等 ) 、さらに好ましいのはギ酸である。

## 【0053】

ウレタンプレポリマー ( b 0 ) は、従来公知のウレタン化反応条件で製造することができ、反応温度としては、反応速度および副反応抑制の観点から好ましくは 60 ~ 90 である。

また、ウレタン化反応を促進する目的で、従来からポリウレタン製造に使用されているウレタン化触媒を使用してもよく、該ウレタン化触媒としては、金属化合物 ( 有機ビスマス化合物、有機スズ化合物、有機チタン化合物等 ) 、4 級アンモニウム塩および 3 級アミン等が挙げられる。

## 【0054】

金属化合物のうち、有機ビスマス化合物には、有機ビスマスカルボキシレート、有機ビスマスアルコキシド、およびジカルボニル基を有する化合物とビスマスとのキレート化合物が含まれる。

有機ビスマスカルボキシレートとしては、ビスマストリ ( 2 - エチルヘキサノエート ) 、ビスマストリ ( デカノエート ) 等が挙げられる。

有機ビスマスアルコキシドとしては、トリプトキシビスマス、トリ - 2 - エチルヘキシオキシビスマス等が挙げられる。

ジカルボニル基を有する化合物とビスマスとのキレート化合物において、ジカルボニル基を有する化合物には、C 4 ~ 15 、例えばアセチルアセトン、アセチル酢酸、アセトアセトキシエチル ( メタ ) アクリレートが含まれる。該キレート化合物の具体例としては、ビス ( アセチルアセトン ) ビスマス等が挙げられる。

## 【0055】

有機スズ化合物には、2 値のスズ化合物 ( スタナスオクトエート等 ) および 4 値のスズ化合物 ( トリメチルチルチルラウレート、トリメチルチルヒドロキサイド、ジメチルチルジラウレート、ジブチルチルジアセテート、ジブチルチルジラウレート、ジブチルチルマレート等 ) が含まれる。

有機チタン化合物には、テトラアルキル ( アルキル基は C 4 ~ 12 ) チタネート、アルキレンカルボン酸 ( C 4 ~ 12 ) チタンが含まれる。4 級アンモニウム塩には、テトラアルキル ( アルキル基は C 1 ~ 4 ) アンモニウムプロマイド、テトラアルキル ( アルキル基は C 1 ~ 4 ) アンモニウムパークロレート等が含まれる。

## 【0056】

アミン化合物には、C 6 ~ 20 の 3 級アミン、例えばトリエチレンジアミン、テトラアルキル ( アルキル基は C 1 ~ 3 ) アルキレン ( C 2 ~ 6 ) ジアミン ( テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン等 ) 、ジアザビシクロアルケン [ 1 , 8 - ディアザビシクロ [ 5 , 4 , 0 ] ウンデセン - 7 ] [ 商品名「 D B U 」 ( 登録商標 ) 、サンアプロ ( 株 ) 製 ] が含まれる。

これらのウレタン化触媒のうち、触媒活性と副反応抑制の観点から好ましいのは有機ビ

スマス化合物およびアミン化合物である。

本ウレタン化反応は溶剤を使用することもでき、好ましい溶剤の具体例としては、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン（以下M E Kと略記）、N，N-ジメチルホルムアミド（以下D M Fと略記）等が挙げられる。

【0057】

1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー（b）は、前記ウレタンプレポリマー（b0）の少なくとも1末端〔好ましくは2官能の（b0）の両末端もしくは片末端〕に1級アミノ基を有するものである。

該（b）のうち、例えば2官能（b0）の両末端に1級アミノ基を有するものは、ウレタンプレポリマー（b0）の製造時に、ポリイソシアネート（P I）のNCO基とポリオール（P H）のOH基との反応当量比（NCO/OH）を1以上として未反応のNCO基を残存させ、その後1級アミノ基を2個有するジアミンを加えて該残存NCO基との反応当量比（NH<sub>2</sub>/NCO）を2以上として反応させることにより製造することができる。10

また、例えば2官能（b0）の片末端に1級アミノ基を有する該（b）を製造する場合は、まず該残存NCO基と1級水酸基を1個有する化合物または1級アミノ基を1個有する化合物を、反応当量比（OHまたはNH<sub>2</sub>/NCO）を0.5として反応させて、片末端のNCO基を封止し、その後残りのNCO基と1級アミノ基を2個有するジアミン化合物を前記と同様の方法で反応させることにより製造することができる。

【0058】

1級アミノ基を2個有するジアミン化合物としては、例えば脂肪族ジアミン[C 2~20、例えば1,2-ジアミノエタン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、2-メチルペンタメチレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン、2,5-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、1,11-ジアミノウンデカンまたは1,12-ジアミノドデカン]、脂環含有ジアミン[C 6~20、例えばイソホロジアミン（I P D A）、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン]、芳香環含有ジアミン[C 6~20、例えばフェニレンジアミン]が挙げられる。

これらのうち残存イソシアネート基との反応性の観点から好ましいのは、脂肪族ジアミン、さらに好ましいのは1,2-ジアミノエタン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、とくに好ましいのは1,2-ジアミノエタンおよび1,4-ジアミノブタンである。30

【0059】

前記2官能（b0）の片末端に1級アミノ基を有する該ウレタンプレポリマー（b）を製造する場合に使用される、1級水酸基を1個有する化合物としては、アルキルアルコール（C 1~10、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、デカノール等）等が挙げられる。これらのうち、ポリイソシアネート（P I）との反応性の観点から好ましいのはエタノール、プロパノール、ブタノールである。

また、1級アミノ基を1個有する化合物としては、アルキルアミン（C 1~10、例えばモノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノデシルアミン等）が挙げられる。これらのうち、ポリイソシアネート（P I）との反応性の観点から好ましいのはモノブチルアミン、モノペンチルアミンおよびモノヘキシルアミンである。40

反応中の低揮発性の観点からさらに好ましいのはプロパノール、ブタノール、モノペンチルアミンおよびモノヘキシルアミンである。

前記残存NCO基と1級アミノ基を2個有するジアミン化合物との反応、および1級水酸基を1個有する化合物もしくは1級アミノ基を1個有する化合物との反応は前記のウレタン化反応と同様の条件で行うことができる。

【0060】

1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー（b）のMwは、工業上および前記上膜等

10

20

30

40

50

の樹脂との密着性、成形品の耐衝撃性の観点から、好ましくは1,000～100,000、さらに好ましくは1,500～60,000、とくに好ましくは3,000～30,000であり、Mnは同様の観点から、好ましくは300～30,000、さらに好ましくは500～20,000、とくに好ましくは1,000～10,000である。

#### 【0061】

##### [ウレタン変性ポリオレフィン(A)の製造]

本発明におけるウレタン変性ポリオレフィン(A)は、前記の酸無水物変性ポリオレフィン(a)と1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー(b)とを反応させることにより得られ、該反応は公知のイミド化反応条件で行うことができる。

反応温度は、反応速度および副反応抑制の観点から好ましくは80～200である。該イミド化反応で生成する水はそのまま系外へ除去してもよい。また、該イミド化反応は常圧もしくは加圧下で行ってもよい。

#### 【0062】

該反応では溶剤を使用することもでき、溶剤の具体例としては、テトラヒドロフラン、アセトン、M E K、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、DMF、ジメチルスルホキシド、-ブチロラクトン、キシレン、トルエン等が挙げられる。なお、酸無水物変性ポリオレフィン(a)として前記ポリオレフィンと酸無水物との反応生成物(a1)を用いる場合は溶解性が乏しいため、溶剤としてはDMF、キシレンおよびトルエンが好ましい。これらの溶剤は本発明の樹脂用改質剤中に残存しても、あるいは脱溶剤して除去してもいずれでもよい。

#### 【0063】

酸無水物変性ポリオレフィン(a)と1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー(b)との反応において、(a)の酸無水物基と(b)の1級アミノ基との当量比は10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20、さらに好ましくは30/70～70/30である。該当量比が10/90未満であると未反応の(b)が多くなり、90/10を超えると未反応の(a)が多くなって、いずれの場合もポリオレフィン樹脂等の樹脂基材と前記ポリウレタン樹脂等の上膜との密着性や成形品の耐衝撃性が損なわれる。

#### 【0064】

ウレタン変性ポリオレフィン(A)のMwは、ポリオレフィン樹脂等の樹脂基材と前記ポリウレタン樹脂等の上膜との密着性、成形品の耐衝撃性および工業上の観点から好ましくは1,000～1,200,000、さらに好ましくは2,000～1,000,000、とくに好ましくは4,000～800,000であり、Mnは同様の観点から、好ましくは500～600,000、さらに好ましくは1,000～500,000、とくに好ましくは2,000～400,000である。

#### 【0065】

ウレタン変性ポリオレフィン(A)を構成する(a)と(b)との重量比は、ポリオレフィン樹脂等の樹脂基材と前記ポリウレタン樹脂等の上膜との密着性や成形品の耐衝撃性の観点から好ましくは30/70～99/1、さらに好ましくは50/50～95/5、とくに好ましくは60/40～90/10である。

#### 【0066】

##### [ウレタン変性ポリオレフィン(A)の水性化]

ウレタン変性ポリオレフィン(A)を水性化して水性分散体として用いる場合は、(A)の構成成分にかかわりなく、汎用の攪拌機等を用いて水に分散させてもよいが、分散性の観点からは、ウレタンプレポリマー(b)が前記活性水素原子含有基と親水性基を有する化合物で構成され、しかも中和剤で中和されていることが好ましく、該活性水素原子含有基と親水性基を有する化合物がカルボキシル基を含有する化合物で、しかも中和剤が塩基性物質であることがさらには好ましい。

上記の中和は(A)を水性化する前のウレタンプレポリマー(b)の段階であらかじめ行ってもよく、あるいは、(A)を水性化する際に(A)および/または水のいずれかに中和剤を加えて行ってもいずれでもよい。

10

20

30

40

50

## 【0067】

水性化に際しては、さらに乳化補助剤として、界面活性剤等を加えることもできる。

界面活性剤としては例えば特開平3-31314号公報記載のノニオン型界面活性剤、アニオン型界面活性剤、両性型界面活性剤および特開平3-31314号公報記載の樹脂活性剤〔ポリオキシエチレン基含有ウレタン樹脂、カルボン酸塩（カルボン酸Na等）基含有ウレタン樹脂、4級アンモニウム塩（アルキルトリメチレンアンモニウム塩等）基含有ウレタン樹脂等〕が挙げられる。これら乳化補助剤は（A）および／または水のいずれに加えてもよい。

## 【0068】

水に分散させる方法については前記汎用の搅拌機等を用いる方法でもよいが、機械的剪断乳化機（ホモミキサー、ディスパーム等）を使用してもよい。また、該水分散方法においては、（A）に水を加える方法、水に（A）を加える方法、（A）と水を同時に容器に仕込む方法等、いずれの方法でもよい。

（A）の水性分散体中の（A）の含有量（重量%）は、工業上およびハンドリング性の観点から好ましくは5～70%、さらに好ましくは10～60%である。

また、（A）の水性分散体の粘度（mPa·s、25）は、ハンドリング性の観点から好ましくは1～50,000、さらに好ましくは5～30,000である。該粘度はBL型粘度計を用いて測定することができる。

## 【0069】

## [樹脂用改質剤（X）]

本発明の樹脂用改質剤（X）は、ウレタン変性ポリオレフィン（A）を含有してなる。ウレタン変性ポリオレフィン（A）の形態はそのものでも、また該（A）を水性化した水性分散体の形態でもいずれでもよい。

## 【0070】

## [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、前記樹脂用改質剤（X）およびポリオレフィン樹脂（B）を含有してなる。ポリオレフィン樹脂（B）としては、前述の（a1）を構成するポリオレフィンと同様のものが挙げられる。

## 【0071】

（B）のMwは、通常50,000～500,000、後述の成形品の耐衝撃性および工業上の観点から好ましくは80,000～400,000、Mnは、通常25,000～250,000、同様の観点から好ましくは40,000～200,000である。

## 【0072】

樹脂組成物中の（X）と（B）の重量比は、上膜との密着性および工業上の観点から好ましくは0.5/99.5～50/50、さらに好ましくは1/99～30/70である。

## 【0073】

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により各種添加剤を含有させることができる。該添加剤としては、染料、顔料、無機充填剤（炭酸カルシウム、シリカ等）、（A）以外の有機改質剤（フッ素樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂およびウレタン樹脂等の各種粉末）、安定剤（ヒンダードフェノール、ベンゾフェノン等の耐候性、耐熱劣化防止安定剤）、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、難燃剤、搖変剤、帯電防止剤、殺菌剤等が挙げられる。

## 【0074】

各添加剤の添加量は、（B）の重量に基づいて、染料は通常10%以下、好ましくは0.5～5%、顔料は通常10%以下、好ましくは1～5%、無機充填剤は通常150%以下、好ましくは20～100%、有機改質剤は通常50%以下、好ましくは5～30%、安定剤は通常10%以下、好ましくは0.5～5%、可塑剤は通常30%以下、好ましくは0.5～20%、界面活性剤は通常5%以下、好ましくは0.5～3%、消泡剤は通常3%以下、好ましくは0.1～1%、難燃剤は通常30%以下、好ましくは5～20%；

10

20

30

40

50

増粘剤は通常 5 % 以下、好ましくは 1 ~ 3 %、帯電防止剤は通常 20 % 以下、好ましくは 2 ~ 15 %、殺菌剤は通常 5 % 以下、好ましくは 0.5 ~ 3 % である。

これらの添加剤の混合は通常の搅拌だけによる混合でもよいし、分散混合装置（ボールミル、ニーダー、サンドグラインダー、ロールミル、フラットストーンミル等）を用いて分散混合してもよい。添加剤の混合順序はとくに限定されない。

#### 【0075】

本発明の樹脂用改質剤（X）または該（X）を含有する樹脂組成物は、各種基材を対象として、例えばプライマー、塗料などの塗装剤として幅広く用いられ、基材表面の改質を図ることができる。適用できる基材としては種々の布帛（天然纖維、化学纖維および合成纖維等の織布、不織布等）、ゴム（天然ゴム、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、ネオブレンゴムなど）、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリスチレン、ABS、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチル、ポリアミド、ポリウレタン、変成PPO、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂など）などが挙げられ、特にポリオレフィン樹脂基材用に好適である。

また、（X）は、（X）を含有する樹脂組成物を成形してなる成形品に前記上膜等との優れた密着性を付与し、該上膜を有する成形物品に優れた耐衝撃性を付与することもできる。

#### 【0076】

本発明の樹脂用改質剤（X）を塗装剤（塗料）として適用して塗装品を得る場合、塗布量は種々変えることができるが、通常 1 ~ 200  $\mu\text{m}$  である。塗布方法はスプレー塗装、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、流し塗りおよび浸漬法等が挙げられ、塗布膜の乾燥は室温ないし加熱（例えば 40 ~ 270 ）して、10 秒 ~ 60 分で行うことができる。

#### 【0077】

##### [成形品および成形物品]

本発明の成形品は、前記樹脂組成物を成形して得られる。該成形方法としては、射出成形、圧縮成形、カレンダ成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形、フィルム成形（キャスト法、テンター法、インフレーション法等）等が挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。

#### 【0078】

上記成形品は、優れた機械特性を有するとともに、良好な塗装性および印刷性を有し、該成形品に塗装および/または印刷を施してなる成形物品が得られる。該成形物品は、成形品が本発明の樹脂用改質剤（X）を含有することから、塗装等された上膜との密着性に優れ、耐衝撃性にも優れる。

該成形品を塗装する方法としては、エアスプレー法、エアレススプレー法、静電スプレー法、浸漬法、ローラー法、刷毛塗り法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塗料としては、ポリウレタン、アクリルウレタン、ポリエチルメラミン、エポキシメラミンおよびアクリルメラミン樹脂塗料等の種々の塗料が挙げられる。

塗装膜厚（乾燥後膜厚）は、目的に応じて適宜選択することができるが塗膜物性の観点から好ましくは 10 ~ 50  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 15 ~ 40  $\mu\text{m}$  である。

また、該成形品に印刷する方法としては、種々の印刷法、例えばグラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷およびオフセット印刷が挙げられる。印刷インキとしてはプラスチックの印刷に通常用いられるものが挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0079】

以下実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は重量部、% は重量 % を表す。

#### 【0080】

##### [酸無水物変性ポリオレフィン（a）の製造]

製造例 1

10

20

30

40

50

反応容器中に、高分子量のポリプロピレン (Mn 100, 000) を熱減成して得られた Mn 15, 000、1 分子当たりの二重結合の平均数 4 個のポリプロピレン 500 部、無水マレイン酸 30 部およびキシレン 480 部を仕込んだ後に窒素置換した。搅拌下、窒素を通気しながら 150 に昇温し内容物を均一に溶解したあと、ジクミルパーオキサイド 8.5 部 / キシレン 20 部のキシレン溶液を 2 時間で滴下し、さらに 4 時間継続して反応させた後、最初常圧で、次いで 180、0.4 kPa の減圧下で 2 時間かけてキシレンおよび未反応の無水マレイン酸を留去し、酸無水物変性ポリプロピレン (a1-1) 515 部を得た。(a1-1) は Mn 15, 500 の黄色の固体で、酸価は 19.4 であった。

## 【0081】

10

## 製造例 2

反応容器中に、(a1-1) を 200 部、四塩化炭素 800 部を仕込み、65~70 に加熱して均一に溶解後、1 時間あたり 35 部の塩素ガスを反応液中に 4 時間導入して (a1-1) の塩素化を行った。塩素化後、反応液中の残存塩素および四塩化炭素を、最初常圧で次いで 60、0.4 kPa の減圧下で 2 時間かけて留去し、酸無水物変性塩素化ポリプロピレン (a2-1) 238 部を得た。(a2-1) は Mn 16, 500 の黄色の固体で結合塩素量は 21.5%、酸価は 16.0 であった。

## 【0082】

20

## 製造例 3

製造例 1 において、Mn 80, 000、1 分子当たりの二重結合の平均数 1.2 個の熱減成ポリプロピレンを用いたこと以外は製造例 1 と同様にして、酸無水物変性ポリプロピレン (a1-2) 503 部を得た。(a1-2) は Mn 81, 000 の黄色の固体で、酸価は 6.8 であった。

## 【0083】

30

## 製造例 4

製造例 1 において、熱減成ポリプロピレンに代えて、高分子量のプロピレン - エチレンブロック共重合体 (Mn 150, 000) を熱減成して得られたプロピレン - エチレンブロック共重合体 (エチレン含有量 10 モル%、Mn 7, 500、1 分子当たりの二重結合の平均数 3 個) を用いたこと以外は製造例 1 と同様にして、酸無水物変性ポリオレフィン (a1-3) 522 部を得た。(a1-3) は Mn 7, 900 の黄色の固体で、酸価は 27.8 であった。

## 【0084】

40

## [1 級アミノ基を有するウレタンプレポリマー (b) の製造]

## 製造例 5

反応容器中に、水添 MDI 82 部、ポリカーボネートジオール「T 5652」[商品名、Mn 2, 000、旭化成(株)製] 418 部、DMF 500 部を仕込み、85 で溶解させた。その後ウレタン化反応触媒としてトリエチレンジアミンを 1 部加えて 85 で 5 時間反応させて [反応当量比 (NCO / OH) = 1.5]、残存 NCO% 0.87 のウレタンプレポリマーを得た。その後、1, 2-ジアミノエタン 12 部添加し [反応当量比 (NH<sub>2</sub> / NCO) = 2.0]、さらに 2 時間反応させることで、両末端に 1 級アミノ基を有するウレタンプレポリマー (b-1) (Mn 5, 000) の 50.6% DMF 溶液 995 部を得た。

## 【0085】

50

## 製造例 6

反応容器中に、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 60 部、ポリエチレンジオール「サンエスター 2620」[商品名、Mn 2, 000、三洋化成工業(株)製] 426 部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 14 部、MEK 500 部を仕込み、85 で溶解させた。その後トリエチレンジアミンを 1 部加えて 85 で 5 時間反応させて [反応当量比 (NCO / OH) = 1.33]、残存 NCO% 0.93 のウレタンプレポリマーを得た。その後 1, 4-ジアミノブタンを 19.6 部添加し [反応当量比 (NH<sub>2</sub>

50

/ N C O ) = 2 . 0 ] 、さらに2時間反応させることで、両末端に1級アミノ基を有し、分子内に親水性基を有するウレタンプレポリマー ( b - 2 ) ( M n 4 , 9 0 0 ) の 5 1 . 0 % M E K 溶液 1 , 0 0 1 部を得た。

【 0 0 8 6 】

製造例 7

製造例 5 において、1 , 2 - ジアミノエタン 1 2 部に代えて、まずブタノール 7 . 7 部を加えて2時間追加反応させて [ 反応当量比 ( O H / N C O ) = 0 . 5 ] 、残存 N C O % 0 . 4 3 のウレタンプレポリマーを得た。その後、1 , 2 - ジアミノエタン 6 部を添加し [ 反応当量比 ( N H <sub>2</sub> / N C O ) = 2 . 0 ] 、さらに2時間反応させたこと以外は製造例 5 と同様にして、片末端に1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー ( b - 3 ) ( M n 5 , 0 0 0 ) の 5 0 . 7 % D M F 溶液 1 , 0 0 3 部を得た。 10

【 0 0 8 7 】

製造例 8

反応容器中に、イソホロンジイソシアネート ( I P D I ) 5 8 部、ポリカーボネートジオール「 T 5 6 5 2 」 [ 商品名、 M n 2 , 0 0 0 、旭化成(株)製 ] 4 1 8 部、 D M F 5 0 部を仕込み、 8 5 で溶解させた。その後トリエチレンジアミンを1部加えて 8 5 で5時間反応させて [ 反応当量比 ( N C O / O H ) = 1 . 2 5 ] 、残存 N C O % 0 . 3 9 のウレタンプレポリマーを得た。その後、1 , 2 - ジアミノエタン 6 . 3 部を添加し [ 反応当量比 ( N H <sub>2</sub> / N C O ) = 2 . 0 ] 、さらに2時間反応させることで、両末端に1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー ( b - 4 ) ( M n 9 , 2 0 0 ) の 4 9 . 3 % D M F 溶液 9 8 0 部を得た。 20

【 0 0 8 8 】

[樹脂用改質剤の製造]

実施例 1

反応容器中に、酸無水物変性ポリプロピレン ( a 1 - 1 ) 4 0 0 部、両末端に1級アミノ基を有するウレタンプレポリマー ( b - 1 ) の前記 D M F 溶液 5 0 0 部を仕込み ( 酸無水物基と1級アミノ基の当量比 5 8 / 4 2 ) 、キシレン 1 0 0 部を加えた後に 1 2 0 に昇温し均一に溶解した後、 1 2 0 で 1 2 時間反応させた。その後、生成物をメタノール 1 , 0 0 0 部中に投入して析出させ、ろ過した析出物を 1 0 0 、 0 . 4 k P a で 1 時間減圧乾燥することで、ウレタン変性ポリオレフィン ( A - 1 ) [ M n 3 8 , 0 0 0 、構成成分の ( a ) / ( b ) ( 重量比 ) = 6 2 / 3 8 ] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤 ( X - 1 ) を得た。 30

【 0 0 8 9 】

実施例 2

実施例 1 において、 ( a 1 - 1 ) 4 0 0 部を同 1 5 0 部、 ( b - 1 ) の D M F 溶液 5 0 0 部を ( b - 3 ) の前記 D M F 溶液 7 0 0 部、キシレン 1 0 0 部を 2 0 0 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして ( 酸無水物基と1級アミノ基の当量比 4 2 / 5 8 ) 、ウレタン変性ポリオレフィン ( A - 2 ) [ M n 3 1 , 0 0 0 、構成成分の ( a ) / ( b ) ( 重量比 ) = 3 0 / 7 0 ] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤 ( X - 2 ) を得た。 40

【 0 0 9 0 】

実施例 3

実施例 1 において、 ( a 1 - 1 ) 4 0 0 部を ( a 1 - 3 ) 4 0 0 部、 ( b - 1 ) の D M F 溶液 5 0 0 部を同 4 0 0 部、キシレン 1 0 0 部を 2 0 0 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして ( 酸無水物基と1級アミノ基の当量比 7 1 / 2 9 ) 、ウレタン変性ポリオレフィン ( A - 3 ) [ M n 2 4 , 0 0 0 、構成成分の ( a ) / ( b ) ( 重量比 ) = 6 7 / 3 3 ] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤 ( X - 3 ) を得た。

【 0 0 9 1 】

実施例 4

実施例 1 において、 ( a 1 - 1 ) 4 0 0 部を ( a 1 - 2 ) 3 0 0 部、 ( b - 1 ) の D M F 溶液 5 0 0 部を ( b - 2 ) の前記 M E K 溶液 5 0 0 部、キシレン 1 0 0 部を 2 0 0 部に 50

代えたこと以外は実施例 1 と同様にして（酸無水物基と 1 級アミノ基の当量比 26 / 74）、ウレタン変性ポリオレフィン（A - 4）[Mn 110, 000、構成成分の（a）/（b）（重量比）= 55 / 45] 401 部を得た。得られた（A - 4）200 部、25% アンモニア水 0.7 部、イオン交換水 800 部を、分散機「クレアミックス」[商品名、エムテクニック（株）製] を用いて 20,000 rpm にて 3 分間高速搅拌して、（A - 4）を含有してなる水性分散体の樹脂用改質剤（X - 4）（固体分濃度 20%）を得た。（X - 4）の 25 における粘度は 300 mPa・s であった。

## 【0092】

## 実施例 5

反応容器に酸無水物変性塩素化ポリプロピレン（a2 - 1）200 部、（b - 2）の前記 MEK 溶液 700 部、MEK 100 部を仕込み、120 の 0.3 MPa の圧力で 12 時間反応させて（酸無水物基と 1 級アミノ基の当量比 28 / 72）、ウレタン変性ポリオレフィン（A - 5）[Mn 40, 000、構成成分の（a）/（b）（重量比）= 36 / 64] の MEK 溶液 997 部を得た。別の反応容器に、得られた MEK 溶液 545 部、イオン交換水 700 部、トリエチルアミン 4.0 部を仕込み、50、0.4 kPa の条件下で MEK を留去し、得られたものを実施例 4 と同様に水分散させることで、（A - 5）を含有してなる水性分散体の樹脂用改質剤（X - 5）（固体分濃度 30%）を得た。（X - 5）の 25 における粘度は 70 mPa・s であった。

## 【0093】

## 実施例 6

実施例 1 において、（a1 - 1）400 部を同 200 部、（b - 1）の DMF 溶液 500 部を（b - 4）の DMF 溶液 600 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして（酸無水物基と 1 級アミノ基の当量比 52 / 48）、ウレタン変性ポリオレフィン（A - 6）[Mn 57, 000、構成成分の（a）/（b）（重量比）= 40 / 60] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤（X - 6）を得た。

## 【0094】

## 実施例 7

実施例 1 において、（a1 - 1）400 部を同 65 部、（b - 1）の DMF 溶液 500 部を同 800 部、キシレン 100 部を 150 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして（酸無水物基と 1 級アミノ基の当量比 12 / 88）、ウレタン変性ポリオレフィン（A - 7）[Mn 36, 000、構成成分の（a）/（b）（重量比）= 14 / 86] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤（X - 7）を得た。

## 【0095】

## 実施例 8

実施例 1 において、（a1 - 1）700 部を同 65 部、（b - 1）の DMF 溶液 500 部を同 700 部、キシレン 100 部を 250 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして（酸無水物基と 1 級アミノ基の当量比 88 / 12）、ウレタン変性ポリオレフィン（A - 8）[Mn 32, 000、構成成分の（a）/（b）（重量比）= 89 / 11] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤（X - 8）を得た。

## 【0096】

## 比較例 1

実施例 1 において、（a1 - 1）400 部を同 50 部、（b - 1）の DMF 溶液 500 部を同 950 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にして（酸無水物基と 1 級アミノ基の当量比 8 / 92）、ウレタン変性ポリオレフィン（比 A - 1）[Mn 35, 000、構成成分の（a）/（b）（重量比）= 10 / 90] を含有してなる粉末状の樹脂用改質剤（比 X - 1）を得た。

## 【0097】

## 比較例 2

実施例 4 において、（a1 - 2）300 部を同 750 部、（b - 2）の MEK 溶液 500 部を同 40 部、キシレン 200 部を同 210 部に代えたこと以外は実施例 4 と同様にし

10

20

30

40

50

て（酸無水物基と1級アミノ基の当量比92/8）、ウレタン変性ポリオレフィン（比A-2）[Mn 81,000、構成成分の(a)/(b)（重量比）=97/3]、および（比A-2）を含有してなる水性分散体の樹脂用改質剤（比X-2）（固体分濃度20%）を得た。（比X-2）の25における粘度は200mPa·sであった。

上記実施例、比較例の結果を表1に示す。

【0098】

【表1】

実施例								比較例			
樹脂用改質剤		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
樹脂用改質剤	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-1	X-2	
a1-1	400	150				200	65	700	50		
酸無水物 変性ホリ オレフィン(a)	a2-1				200						
a1-2			300								
a1-3			400								
	b-1	500		400				800	170	950	
組成 (部)	1級アミノ基 を有する ウレタンフレ ホリマー(b)	b-2 溶液			500	700				40	
	b-3 溶液		700								
	b-4 溶液						600				
中和剤	25%アン モニア水 トリエチル アミン				0.7					0.7	
酸無水物基と 1級アミノ基の当量比	58/42	42/58	71/29	26/74	28/72	52/48	12/88	88/12	8/92	92/8	
(a)/(b)重量比	62/38	30/70	67/33	55/45	36/64	40/60	14/86	89/11	10/90	97/3	
ウレタン変性ホリオレフィン(A)の Mn	38,000	31,000	24,000	110,000	40,000	57,000	36,000	32,000	35,000	81,000	
樹脂改質剤(X)の 粘度(25°C, mPa·s)	—	—	—	300	70	—	—	—	—	200	
樹脂改質剤(X)の形態	粉末状	粉末状	粉末状	20%水性 分散体	30%水性 分散体	粉末状	粉末状	粉末状	粉末状	20%水性 分散体	

【0099】

## [樹脂組成物、成形品、成形物品の製造、性能評価]

## 実施例9～18、比較例3～5

市販のポリプロピレン樹脂[商品名「サンアロマーPM-771M」、Mn150, 000、サンアロマー(株)製]と、樹脂用改質剤(X-1)～(X-3)、(X-6)～(X-8)、(比X-1)および酸無水物変性ポリプロピレン(a1-1)のそれぞれを表2の配合組成に従ってベント付き二軸押出機にて190、100 rpm、滞留時間5分の条件で溶融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物を射出成形機[型番「PS40E S A S E」、日精樹脂工業(株)製]を用いて、樹脂温度190、射出速度50 mm/s、金型温度40の条件で成形し、厚さ2 mmの成形品を得て各試験板を作成した。該各試験板について後述の方法に従って耐衝撃性を評価した。

10

また、別途上記各試験板上に、さらに上塗り塗料として1液型ウレタン塗料[商品名「コートロンMW-060」、三洋化成工業(株)製。以下同じ。]またはアクリル塗料[商品名「コートロン8001」、三洋化成工業(株)製]を乾燥後の膜厚が15 μmとなるようにスプレー塗布し、120で20分間乾燥させて試験板を作成した。該試験板を室温で一日静置した後に、密着性および耐水性を評価した。結果を表2に示す。

## 【0100】

## [樹脂用改質剤を用いた塗膜形成、性能評価]

## 実施例19～26、比較例6～8

(X-1)～(X-3)、(X-6)～(X-8)、(比X-1)、酸無水物変性塩素化ポリプロピレン(a2-1)を用いる場合は固形分30%になるようキシレンに溶解させたものを、また、(X-4)、(X-5)、(比X-2)を用いる場合はそのままの水性分散体を、それぞれ乾燥後の膜厚が25 μmとなるように、ポリプロピレン樹脂基材[商品名「コウベシート」、新神戸電気(株)製、厚み1 mm]上にスプレー塗布を行い、140で10分間乾燥させた。さらに上塗り塗料として1液型ウレタン塗料[商品名「コートロンMW-060」、三洋化成工業(株)製]またはアクリル塗料[商品名「コートロン8001」、三洋化成工業(株)製]を乾燥後の膜厚が15 μmとなるようにスプレー塗布し、120で20分間乾燥させて試験板を作成した。該試験板を室温で一日静置した後に、密着性および耐水性を評価した。

20

また、別途鋼板(200×100×0.6 mm)上に、上記と同様に(X-1)～(X-8)、(比X-1)～(比X-2)および酸無水物変性塩素化ポリプロピレン(a2-1)を含有する塗布剤を乾燥後の各膜厚が25 μmとなるようにスプレー塗布を行い、140で10分間乾燥させて各試験板を作成した。該試験板の塗膜について後述の方法に従って耐衝撃性を評価した。結果を表3に示す。

30

## 【0101】

上記性能評価は以下の方法に従った。

## &lt;評価方法&gt;

## (1) 密着性

試験板についてJIS K 5400の碁盤目試験に従って評価した。

## (2) 耐水性

試験板を40の温水に240時間浸漬後、水を拭き取り、25、30%RHの雰囲気下で1時間静置後、上記碁盤目試験に従って密着性を評価した。

40

## 【0102】

## (3) 耐衝撃性

## &lt;実施例9～18、比較例3～5の試験板評価の場合&gt;

JIS K 5600-5-3(塗膜の機械的性質。以下同じ。)に準拠し、デュポン式にて荷重1,000 g、落下距離50 cmで衝撃試験を行い、各試験板の亀裂または割れの状況を目視により以下の基準で評価した。

: 試験板に亀裂が全く認められない。

: 試験板に亀裂が認められるがごく微少。

: 試験板に亀裂が認められるが微少。

50

：試験板に亀裂が多く認められる。

×：試験板に大きな亀裂または割れが多く認められる。

【0103】

<実施例19～26、比較例6～8の試験板評価の場合>

JIS K 5600-5-3に準拠し、デュポン式にて荷重500g、落下距離50cmで衝撃試験を行い、塗膜の亀裂の状況を目視により以下の基準で評価した。

：試験板に亀裂が全く認められない。

：試験板に亀裂が認められるがごく微少。

：試験板に亀裂が認められるが微少。

：塗膜表面に亀裂が多く認められる。

×：塗膜表面に大きな亀裂が多く認められる。

【0104】

【表2】

		実施例										比較例		
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	3	4	5
(部)	樹脂組成物 配合組成	ホリフロビレン樹脂 X-1	98 2	98 20	80 35	65 45	55 55	45 45	98 55	98 45	98 45	98 98	98 98	100 100
		ホリフロビレン X-2												
		ホリフロビレン X-3		2										
		ホリフロビレン X-6									2			
		ホリフロビレン X-7									2			
		ホリフロビレン X-8									2			
		比X-1										2		
	ウレタン塗料	酸無水物変性 ホリフロビレン (a1-1)											2	
アクリル塗料	ウレタン塗料	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	99/100	99/100	40/100	10/100
	ウレタン塗料	耐水性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	99/100	98/100	40/100	9/100
	アクリル塗料	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	98/100	99/100	40/100	10/100
	アクリル塗料	耐水性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	98/100	97/100	40/100	8/100
耐衝撃性		◎	◎	◎	◎	☆	☆	☆	◎	○	○	△	×	×

【0 1 0 5】

【表3】

		実施例								比較例		
		19	20	21	22	23	24	25	26	6	7	8
塗膜組成	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-1	X-2	X-1	a2-1
ウレタン塗料	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	99/100	99/100	50/100	40/100	80/100
耐水性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	99/100	97/100	50/100	40/100	60/100	60/100
アクリル塗料	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	98/100	99/100	45/100	40/100	80/100	80/100
耐水性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	98/100	97/100	45/100	40/100	60/100	60/100
耐衝撃性	☆	☆	☆	☆	☆	☆	◎	◎	◎	×	×	×

10

20

30

40

【0106】

表2、3の結果から、本発明の樹脂用改質剤(X)を含有する樹脂組成物を成形してなる成形品は、比較のものに比べ耐衝撃性に優れ、該成形品にウレタンまたはアクリル樹脂の上膜を設けた成形物品は、比較のものに比べ密着性、耐水性に優れることがわかる。

また、本発明の樹脂用改質剤(X)からなる塗膜は、比較のものに比べ耐衝撃性に優れ

50

、該塗膜上にさらにウレタンまたはアクリル樹脂の上膜を設けた成形物品は、比較のものに比べ密着性、耐水性に優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明の樹脂用改質剤は、樹脂基材表面の改質効果および基材樹脂の改質効果に優れ、極性の異なる上膜と基材間の密着性を向上させ、しかも該改質剤からなる塗膜および該改質剤を含有する樹脂組成物の成形品は耐衝撃性に優れることから、自動車分野、電気・電子分野、搬送材および建材分野等に幅広く好適に用いることができ極めて有用である。