

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/018511 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01) C08L 83/07 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067533
- (22) 国際出願日: 2012年7月10日(10.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-168054 2011年8月1日(01.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 理研
ビタミン株式会社(RIKEN VITAMIN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1018370 東京都千代田区三崎町2丁目
9番18号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 稲垣 啓介
(INAGAKI Keisuke) [JP/JP]; 〒5730065 大阪府枚方
市出口1-1-32 理研ビタミン株式会社
大阪工場内 Osaka (JP). 吉川 公夫(YOSHIKAWA
Kimio) [JP/JP]; 〒5730065 大阪府枚方市出口1-1-
32 理研ビタミン株式会社 大阪工場内
Osaka (JP).
- (74) 代理人: 坂口 信昭(SAKAGUCHI Nobuaki); 〒
1600023 東京都新宿区西新宿7丁目10番11
号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION, POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION CONTAINING POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE OF POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系樹脂組成物並びに該組成物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a polypropylene resin composition which is blended into a polyolefin resin in order to improve the surface characteristics and to provide the polyolefin resin with continuous water repellency and which produces less agglomerates, thereby not causing deterioration in the appearance; a polyolefin resin composition which contains the polypropylene resin composition; and a molded article of the polyolefin resin composition. A composition which solves the above-mentioned problem is a polypropylene resin composition that is obtained by heating and kneading a material that contains (A) a polypropylene resin, (B) a polypropylene wax, (C) a polyorganosiloxane that contains at least one silicon atom-bonded alkenyl group in each molecule and (D) an organic peroxide.

(57) 要約: 本発明の課題は、ポリオレフィン系樹脂に配合することにより表面特性を改善して継続的な撥水性を付与し、かつ凝集物が少なく外観の見栄えが悪くならないポリプロピレン系樹脂組成物並びに該組成物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品を提供することである。上記課題を解決する組成物は、ポリプロピレン系樹脂(A)、ポリプロピレンワックス(B)、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン(C)及び有機過酸化物(D)の含有物を加熱混練して得るポリプロピレン系樹脂組成物である。



WO 2013/018511 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン系樹脂組成物並びに該組成物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、継続的な撥水性を有するポリプロピレン系樹脂組成物並びに該組成物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品に関する。詳しくは、ポリオレフィン系樹脂に配合することにより表面特性を改善して継続的な撥水性を付与し、かつ凝集物が少なく外観の見栄えが悪くなることのないポリプロピレン系樹脂組成物並びに該組成物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品に関する。

背景技術

[0002] 現在、ポリオレフィン系樹脂は、自動車、家電、文房具、フィルム、食容器など様々な分野に広く用いられている。しかし、ポリオレフィン系樹脂のみでは各用途に適した機能が得られないため、各種の添加剤を配合している。

[0003] 従来からポリオレフィン系樹脂の撥水性、滑性、離型性などの表面特性を改善する方法として、シリコン化合物などの表面特性改善効果を有する物質をポリオレフィン系樹脂へ練り込む方法、ポリオレフィン系樹脂の表面に塗布する方法などが行われている。中でも、製造工程が増えることなく簡便であり、ポリオレフィン系樹脂の表面特性改善効果が高いことから練り込む方法が工業的に用いられている。しかし、シリコン化合物などの表面特性改善効果を有する物質をそのままポリオレフィン系樹脂に練り込むだけでは、均一に練り込むことが困難な場合があり、さらにブリードアウトを起こし継続的な撥水性を維持できないという問題点がある。そこで、ポリオレフィン系樹脂との相溶性があるポリプロピレン系樹脂とシリコン化合物などの表面特性改善効果を有する物質とを結合させることによって、撥水性をもつ

ポリプロピレン系樹脂組成物である表面改質剤が開発されている。

[0004] ポリプロピレン系樹脂とシリコン化合物を結合させて得られる撥水性を持つポリプロピレン系樹脂組成物（表面改質剤）に関する従来技術としては、ポリプロピレン、ビニル基を有するオルガノポリシロキサン及び有機過酸化物よりなる組成物を熔融混練した後、成形するポリプロピレン樹脂成形品の製造方法（特許文献1参照）、並びにポリプロピレン系樹脂と、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサンとをラジカル発生触媒の非存在下に加熱混練し、前記ポリオルガノシロキサンを前記ポリプロピレン系樹脂に化学的に結合させ、次いで酸化防止剤を添加し加熱混練するポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法（特許文献2参照）などが開示されている。

[0005] しかし、上記特許文献1の方法では、ポリプロピレンとビニル基を有するオルガノポリシロキサンとは、相溶しにくいため、均一に化学的結合が進まず、一部のオルガノポリシロキサン同士が化学的に結合して凝集物となり、外観が悪いという問題がある。その為、さらに好ましいポリプロピレン系樹脂である表面改質剤が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－16824号（特許第2516283号）公報

特許文献2：特開平8－127660号（特許第3597578号）公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、ポリオレフィン系樹脂に配合することにより、表面特性を改善して、継続的な撥水性を付与し、かつ凝集物が少なく外観の見栄えが悪くなることのない、ポリプロピレン系樹脂組成物並びに該組成物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決する為に鋭意研究を重ねた結果、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン及び有機過酸化物を用いるポリプロピレン系樹脂組成物において、ポリプロピレン系樹脂にポリプロピレンワックスを併用することで上記課題を解決することを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づきさらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題を解決する本発明は、下記構成を有する。

(1) ポリプロピレン系樹脂(A)、ポリプロピレンワックス(B)、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン(C)及び有機過酸化物(D)の含有物を加熱混練して得ることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

(2) 前記(1)に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

(3) 前記(2)に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られた成形品。

発明の効果

[0009] 本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物は、表面改質剤としての機能を有し、ポリオレフィン系樹脂組成物に添加することにより、ポリオレフィン系樹脂組成物の表面特性を改善して継続的な撥水性、滑性、離型性を付与し、かつ凝集物が少なく外観がきれいなポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明で用いる(A)成分であるポリプロピレン系樹脂(以下、「(A)成分」ということもある。)とは、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン-1などのプロピレン以外の α -オレフィンとのブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体などの共重合体、及びこれらの2以上の混合物からなる樹脂である。

[0011] 本発明で用いる(B)成分であるポリプロピレンワックス(以下、「(B

）成分」ということもある。）とは、プロピレンを重合もしくは一般の高分子量子ポリプロピレンを解重合して得られるものである。ポリプロピレンワックスの数平均分子量は、好ましくは約1000～20000の低分子量ポリプロピレンである。

このような（B）成分としては、例えば、ビスコール330-P、ビスコール440-P、ビスコール550-P、ビスコール660-P（いずれも商品名；三洋化成工業社製）、ハイワックスNP055、ハイワックスNP105、ハイワックスNP505、ハイワックスNP805（いずれも商品名；三井化学社製）、リコワックスPP230（商品名；クラリアント社製）などが商業的に製造・販売されており、本発明ではこれらを用いることができる。

[0012] 本発明で用いる（C）成分である1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン（以下、「（C）成分」ということもある。）とは、ポリオルガノシロキサン中のケイ素原子に1個以上のアルケニル基が結合しているものである。上記ポリオルガノシロキサンの骨格は、直鎖状、分岐状、環状でもよく、又はこれらの混合物でもよい。ポリオルガノシロキサンの種類としては、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルビニルシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヘキセニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、両末端ジメチルヘキセニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヘキセニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルヘキセニルシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヘキセニル共重合体などが挙げられる。

[0013] 上記ケイ素原子に結合するアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、デセニル基などが挙げられ

る。ケイ素原子に結合するアルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、キシリル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基などのアラルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

[0014] (C) 成分には、各種の動粘度のものがあり、いずれのものも用いることができるが、好ましくは動粘度が25℃において約200～100万 mm^2/s のものであり、さらに好ましくは約500～100万 mm^2/s のものである。上記範囲の動粘度以外のものを用いると、上記本発明の効果を発揮し難くなる場合があり、かつ本発明のポリプロピレン系樹脂組成物である表面改質剤の加工の点でも適し難くなる場合がある。

[0015] 本発明で用いる(D)成分である有機過酸化物(以下、「(D)成分」ということもある。)とは、加熱によりラジカルを発生し、(C)成分を(A)成分又は(B)成分と化学的結合を起こさせるためのものである。具体的にはメチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 3-ビス- (t-ブチルパーオキシ-イソプロピル) -ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) -ヘキサノ-3などのジアルキルパーオキサイド、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ジ- (t-ブチルパーオキシ) -ブタンなどのパーオキシケタール、t-ブチルパーオキシ-ピバレイト、t-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアル

キルパーエステル、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーカーボネートなどが挙げられる。

[0016] (D) 成分としては、例えば、ルペロックス 101、ルペロックスルペロックス DC、ルペロックス F、ルペロックス DI (いずれも商品名; アルケマ吉富社製) などが商業的に製造・販売されており、本発明ではこれらを用いることができる。

[0017] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (以下、単に「本発明の表面改質剤」ということもある。) は、(A) 成分のポリプロピレン系樹脂、(B) 成分のポリプロピレンワックス、(C) 成分の 1 分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン及び (D) 成分の有機過酸化物を含有する組成物を加熱混練することにより、(C) 成分が、この (C) 成分中のアルケニル基によって (A) 成分及び (B) 成分と化学的結合 (グラフト化) して得られる。

[0018] 上記の加熱混練する方法としては、公知の混練機を用いることができ、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、二軸押出機などを用いることができる。中でも、生産性、混練力などを考慮した場合、二軸押出機が好適である。二軸押出機には、二軸異方向回転非噛み合わせ型押出機、二軸異方向回転噛み合わせ型押出機、二軸同方向回転非噛み合わせ型押出機、二軸同方向回転噛み合わせ型押出機などがあり、いずれも用いることができるが、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の分散性を上げて、局部的な反応の進行を抑えるためには二軸同方向回転噛み合わせ型押出機を用いることが好ましい。

[0019] 混練する際の加熱温度としては、ポリプロピレン系樹脂が溶融する温度以上であり、かつ樹脂が劣化し過ぎない程度の範囲の温度であればよく、具体的には、例えば 160℃～250℃の範囲である。加熱混練する時間は、使用する混練機、加熱条件などにより異なるが、例えば、混練機として二軸押出機を用いる場合、好ましくは約 30 秒～10 分間、より好ましくは 1～5 分間である。

- [0020] 本発明の表面改質剤に用いられる（Ａ）成分のポリプロピレン系樹脂と（Ｂ）成分のポリプロピレンワックスとの配合比率（質量比）は、好ましくは（Ａ）成分：（Ｂ）成分が約 99：1～40：60 であり、より好ましくは約 90：10～45：55、より一層好ましくは約 80：20～50：50 である。これ以外の配合比率では、上記本発明の効果が得られ難くなる場合がある。
- [0021] 本発明の表面改質剤に用いられる（Ｃ）成分の 1 分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン配合量は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を合わせて 100 質量部に対して、好ましくは約 0.5～200 質量部であり、より好ましくは約 2～150 質量部、より一層好ましくは約 10～100 質量部である。（Ｃ）成分の配合量が上記範囲外であると、上記本発明の効果が得られ難くなる場合がある。
- [0022] 本発明の表面改質剤に用いられる（Ｄ）成分の有機過酸化物の配合量は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を合わせて 100 質量部に対して、好ましくは約 0.01～3.0 質量部であり、より好ましくは約 0.05～3.0 質量部である。
- [0023] 本発明の表面改質剤には、本発明を阻害しない範囲で通常ポリプロピレン系樹脂に添加される各種添加剤を配合してもよい。例えば本発明の表面改質剤以外の表面改質剤（撥水剤、滑剤、離型剤など）、熱安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、帯電防止剤、防曇剤、中和剤、耐候剤、紫外線吸収剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、耐衝撃性改良剤などの各種添加剤を配合してもよい。各種添加剤の配合時期に特に制限はなく、加熱混練前、加熱混練中、加熱混練後のいずれであっても良い。
- [0024] 上記本発明の表面改質剤以外の表面改質剤としては、非反応性シリコーンオイルが挙げられ、具体的にはポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、高級脂肪酸変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性ポリジメチルシロキサンなどである。

- [0025] かくして得られた本発明の表面改質剤は、これ自体が表面特性を改善して継続的な撥水性を有し、かつ凝集物が少ないので、そのままポリプロピレン系樹脂組成物成形品として用いることもできる。
- [0026] 本発明の表面改質剤は、ポリオレフィン系樹脂に配合して用いることができる。本発明の表面改質剤を配合することにより、ポリオレフィン系樹脂の物性を大きく変えることなく、該樹脂組成物の表面特性を改善して継続的な撥水性を付与することができ、さらに滑性、離型性を付与することができる。また、凝集物が少ないため外観が非常にきれいなポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品を得ることができる。
- [0027] 上記ポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体、前記 α -オレフィン同士の共重合体、前記 α -オレフィンと共重合可能な α -オレフィン以外の単量体と α -オレフィンとの共重合体、及びこれらの混合物などが挙げられる。前記の α -オレフィンと共重合可能な α -オレフィン以外の単量体としては、酢酸ビニル、マレイン酸、ビニルアルコール、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどが挙げられる。
- [0028] ポリオレフィン系樹脂に対する本発明の表面改質剤の配合量としては、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、本発明の表面改質剤中の(C)成分が、好ましくは約1～10質量部、より好ましくは約2～5質量部になるようにすればよい。
- [0029] ポリオレフィン系樹脂と本発明の表面改質剤を加熱しながら混合することによりポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。このようにして得られたポリオレフィン系樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、シート成形などの種々の成形手段に供して任意の形状の成形体として使用することができる。これら成形体の用途としては、電線被覆材、ハウス・トンネルなどの農業用資材、玩具・文具などの雑貨・日用品、壁紙などの建材、家電、自動車などに広く用いられる。

[0030] 以下に本発明を実施例で説明するが、これは本発明の効果を例証するだけのものであって、本発明を限定するものではない。

実施例

[0031] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 8

＜ポリプロピレン系樹脂組成物（表面改質剤）の作製＞

（１）原材料

（Ａ）成分：ポリプロピレン系樹脂として下記を用いた。

A-1：プライムポリプロ J-105G（商品名；プライムポリマー社製、ホモ P P、M I = 9）

A-2：ウィンテック W F X 4 T（商品名；日本ポリプロ社製、メタロセン系ランダム P P、M I = 7）

（Ｂ）成分：ポリプロピレンワックスとして下記を用いた。

B-1：ビスコール 330-P（商品名；三洋化成工業社製、分子量 15,000）

（Ｃ）成分：１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサンとして下記を用いた。

C-1：X F 40 A-1987（商品名；モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、動粘度 1500 mm²/s、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン）

（Ｄ）成分：有機過酸化物として下記を用いた。

D-1：ルペロックス 101（商品名；アルケマ吉富社製、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（ｔ-ブチルパーオキシ）ヘキサン）

[0032] （２）表面改質剤の配合

上記原材料を用いて作製した表面改質剤の配合量を表 1 及び表 2 に示す。

[0033]

[表1]

原材料	実施例					
	1	2	3	4	5	6
A-1	75.0	-	-	75.0	-	-
A-2	-	75.0	50.0	-	75.0	50.0
B-1	25.0	25.0	50.0	25.0	25.0	50.0
C-1	100.0	100.0	100.0	50.0	50.0	50.0
D-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

表中の数値は質量(%)である。

[表2]

原材料	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A-1	100.0	-	100.0	75.0	75.0	100.0	75.0	90.0
A-2	-	100.0	-	-	-	-	-	-
B-1	-	-	-	25.0	25.0	-	25.0	-
B-2(注1)	-	-	-	-	-	-	-	10.0
C-1	100.0	100.0	50.0	-	10.0	10.0	-	50.0
C-2(注2)	-	-	-	-	-	-	10.0	-
D-1	0.8	0.8	0.8	0.8	-	-	0.8	0.8

表中の数値は質量(%)である。

注1：(B)成分とは異なるワックスとして下記を用いた。

B-2 (商品名：スリパックスE；日本化成社製、エチレンビスステアリン酸アמיד、アמידワックス)

注2：(C)成分とは異なるポリオルガノシロキサン（ケイ素原子結合アルケニル基を含有しないポリオルガノシロキサン）として下記を用いた。

C-2 (商品名：TSF451-1000；モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、動粘度1500mm²/s)

[0034] (3) 表面改質剤の作製

表1及び表2の配合の5倍量の原材料を、二軸同方向回転噛み合わせ型押出機（型式：型式：MFU15TW-45MG-NH；テクノベル社製、スクリー直径＝15mm、L/D＝45）を用いて下記方法で表面改質剤を作製した。

バレル（C1～C6、H/D）温度を80～200℃（C1＝80℃、C2＝160℃、C3～C6＝200℃、H/D＝200℃）、スクリー回

転数 600 rpm に設定した二軸同方向回転噛み合わせ型押出機の原料投入口から (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分を添加し、(C) 成分は液添装置を用いて上記 C 2 バレルから添加し、表面改質剤（実施例品 1～6、比較例品 1～8）を作製した。

[0035] ここで、表面改質剤に添加した (C) 成分が、(A) 成分及び (B) 成分に化学的に結合（グラフト化）した度合い（グラフト化効率）を下記方法で測定した。

得られた表面改質剤約 1 g をキシレン 100 mL で熱溶解した後、ヘキサン 50 mL、メタノール 50 mL を加えて、(C) 成分と化学的結合をした又は化学的結合していない (A) 成分及び (B) 成分を沈殿させ、(A) 成分及び (B) 成分と化学的結合をしていない (C) 成分をろ過して除き、沈殿物を分離した後に乾燥した。

乾燥した沈殿物及び表面改質剤をそれぞれ ATR（型式：Smart Orbit；サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）を備えた FT-IR（型式：NICOLET 380；サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）で赤外スペクトルを測定し、(C) 成分由来の吸収ピーク（ 1256 cm^{-1} ）と (A) 成分及び (B) 成分由来の吸収ピーク（ 1376 cm^{-1} ）の吸光度比 [(C) 成分由来の吸光度 / (A) 成分及び (B) 成分由来の吸光度] を求め、下記式にてグラフト化効率を算出した。グラフト化効率を表 3 に示す。

グラフト化効率 (%) = (乾燥した沈殿物の吸光度比 / 表面改質剤の吸光度比) × 100

[0036] <ポリオレフィン系樹脂組成物成形品の作製>

得られた表面改質剤（実施例品 1～6、比較例品 1～8）の継続的な撥水性、外観を評価するために、ポリオレフィン系樹脂組成物成形品を下記方法で作製した。

ポリオレフィン系樹脂（商品名：J-105G；日本ポリプロ社製、ホモ PP、MI = 9）に、得られた表面改質剤（実施例品 1～6、比較例品 1～

8) を、(C) 成分の濃度がポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対し 2 質量部になるように添加して、射出成型機（型式：IS-55EPN；東芝社製）を用い、バレル温度 220℃、金型温度 40℃で射出成型して平板（80 mm×100 mm×2 mm）のポリオレフィン系樹脂組成物成形品（試作品 1～14）を作製した。

また、対象品として、表面改質剤を添加しない以外は同様の操作を行いポリオレフィン系樹脂組成物成形品（試作品 15）を作製した。

[0037] <外観、継続的な撥水性の評価>

(1) 外観の評価

得られたポリオレフィン系樹脂組成物成形品（試作品 1～15）をマイクロ스코プ（型式：VHX-9000；キーエンス社製）を用いて 50 倍の倍率にて目視にて観察し、80 mm×100 mm の範囲に存在する 200 μm 以上の凝集物の数を数えた。凝集物の個数を下記評価基準で記号化した。実用上、記号の△～◎の範囲は外観がきれいであると評価できる。結果を表 3 に示す。

凝集物が 15 個以上	: ××	凝集物が非常に多く外観が汚い状態。
凝集物が 10～14 個	: ×	凝集物が多く外観がやや汚い状態。
凝集物が 5～9 個	: △	凝集物が少なく外観がきれいな状態。
凝集物が 2～4 個	: ○	凝集物がほとんどなく外観が非常にきれいな状態。
凝集物が 0～1 個	: ◎	凝集物が全くなく外観が非常にきれいな状態。

[0038] (2) 継続的な撥水性の評価

撥水性は、得られたポリオレフィン系樹脂組成物成形品（試作品 1～15）の表面の接触角を接触角計（型式：CA-X；協和界面科学社製）を用いて測定し、表面改質剤を無添加のポリオレフィン系樹脂組成物成形品（試作品 15）と比較し撥水性の効果を評価した。ここで撥水性は、接触角の数値が大きいほど撥水性が良いことを示している。

また、継続的な撥水性については、洗浄操作前と洗浄操作後の接触角を測定し、その数値を対比して評価した。ここで継続的な撥水性は、洗浄操作前と洗浄操作後の接触角に差がない時に継続的な撥水性を有することを示している。

洗浄操作は、ポリオレフィン系樹脂組成物成形品（試作品１～１５）の表面をメチルエチルケトンに浸した脱脂綿で１０回拭く操作を行った。結果を表３に示す。

[0039] [表3]

ポリオレフィン系 樹脂組成物成形品	添加した撥水剤			外観	接触角(°)	
	名称	グラフト化効率	配合量(%)		洗浄前	洗浄後
試作品1	実施例品1	90	4	△	104	104
試作品2	実施例品2	85	4	△	104	104
試作品3	実施例品3	88	4	○	104	104
試作品4	実施例品4	97	6	○	102	102
試作品5	実施例品5	92	6	○	102	102
試作品6	実施例品6	94	6	◎	102	102
試作品7	比較例品1	92	4	××	104	104
試作品8	比較例品2	91	4	××	104	104
試作品9	比較例品3	97	6	×	102	102
試作品10	比較例品4	—	6	◎	98	98
試作品11	比較例品5	0	20	◎	104	98
試作品12	比較例品6	0	20	◎	104	98
試作品13	比較例品7	0	20	◎	104	98
試作品14	比較例品8	93	6	×	94	102
試作品15	無添加	—	—	◎	98	98

結果より、実施例品を用いたポリオレフィン系樹脂組成物成形品は、継続的な撥水性を有し、また、外観は、きれいな状態であった。

比較例品を用いた試作品７～９及び１４は、凝集物が多く外観が汚い状態であった。比較例品を用いた試作品１０は、撥水性を有していなかった。比較例品を用いた試作品１１～１３は、継続的な撥水性を有していなかった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン系樹脂（A）、ポリプロピレンワックス（B）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン（C）及び有機過酸化物（D）の含有物を加熱混練して得ることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項2に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られた成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(2006.01) i, C08F255/02(2006.01) i, C08K5/14(2006.01) i, C08L83/07(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/10, C08F255/02, C08K5/14, C08L83/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2516283 B2 (Tokuyama Corp.), 30 April 1996 (30.04.1996), claims; entire text & JP 6-16824 A	1-3
A	JP 3597578 B2 (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 17 September 2004 (17.09.2004), claims; entire text & JP 8-127660 A & EP 710692 A3 & EP 710692 A2	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 October, 2012 (01.10.12)

Date of mailing of the international search report

09 October, 2012 (09.10.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067533

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-536485 A (Dow Corning Corp.), 29 October 2002 (29.10.2002), claims; entire text & JP 4717218 B2 & US 2002/0055567 A1 & WO 2000/046291 A1 & DE 60013252 D & DE 60013252 T & AU 3218900 A & CA 2362044 A & TW 526230 B & AT 274557 T & CN 1339047 A & MX PA01007766 A	1-3
A	JP 2002-505366 A (Dow Corning Corp.), 19 February 2002 (19.02.2002), claims; entire text & US 6013715 A & WO 1999/045072 A1 & DE 69835235 D & DE 69835235 T & AU 6889198 A & BR 9815700 A & CA 2322196 A & TW 542849 B & MX PA00008611 A & AR 12486 A	1-3
A	JP 54-145785 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 14 November 1979 (14.11.1979), claims; entire text (Family: none)	1-3
A	JP 04-057844 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 25 February 1992 (25.02.1992), claims; entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, C08F255/02(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L23/10, C08F255/02, C08K5/14, C08L83/07		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2516283 B2（株式会社トクヤマ）1996.04.30, 特許請求の範囲、全文 & JP 6-16824 A	1-3
A	JP 3597578 B2（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社） 2004.09.17, 特許請求の範囲、全文 & JP 8-127660 A & EP 710692 A3 & EP 710692 A2	1-3
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.10.2012	国際調査報告の発送日 09.10.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 阪野 誠司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9286

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-536485 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2002.10.29, 特許請求の範囲、全文 & JP 4717218 B2 & US 2002/0055567 A1 & WO 2000/046291 A1 & DE 60013252 D & DE 60013252 T & AU 3218900 A & CA 2362044 A & TW 526230 B & AT 274557 T & CN 1339047 A & MX PA01007766 A	1-3
A	JP 2002-505366 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2002.02.19, 特許請求の範囲、全文 & US 6013715 A & WO 1999/045072 A1 & DE 69835235 D & DE 69835235 T & AU 6889198 A & BR 9815700 A & CA 2322196 A & TW 542849 B & MX PA00008611 A & AR 12486 A	1-3
A	JP 54-145785 A (三井石油化学工業株式会社) 1979.11.14, 特許請 求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 04-057844 A (日本ユニカー株式会社) 1992.02.25, 特許請求の 範囲、全文 (ファミリーなし)	1-3