

(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
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/155309 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/12 (2006.01) **C09D 129/00** (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01) **C09D 133/02** (2006.01)
C09D 123/28 (2006.01) **C09D 133/04** (2006.01)
C09D 125/08 (2006.01) **C09D 151/00** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/005329

(22) 国際出願日: 2018年2月15日(15.02.2018)

(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 2017-033528 2017年2月24日(24.02.2017) JP
特願 2017-041150 2017年3月3日(03.03.2017) JP
特願 2017-222648 2017年11月20日(20.11.2017) JP

(71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 小畑 政示 (KOBATA, Masami); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER COMPOSITION CONTAINING MODIFIED CHLORINATED POLYOLEFIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物及びその製造方法

(57) Abstract: Provided are: a method for producing a polymer composition containing a modified chlorinated polyolefin, which exhibits excellent production stability; and a coating material which contains a polymer composition containing a modified chlorinated polyolefin. According to the present invention, a polymer composition containing a modified chlorinated polyolefin is obtained by copolymerizing polymerizable monomers including (b) a chlorinated polyolefin having an allyloxy group and (c) one or more compounds selected from among (meth)acrylic acid esters, (meth)acrylic acids and styrene in the coexistence of (a) a compound having an allyloxy group and a hydroxyl group.

(57) 要約: 製造安定性に優れた、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の製造方法、及び、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物を含む塗料を提供する。アリロキシ基と水酸基とを有する化合物(a)の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)、及び、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物(c)を含む重合性モノマーを共重合させて、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物を得る。

WO 2018/155309 A1

明 細 書

発明の名称：

変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物、及びその製造方法、並びに同組成物を含有する塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 今日、プラスチック材料はさまざまな各種産業分野において用いられており、なかでもポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂は、多くの優れた性質を有する材料であって、かつ経済的であることから、成型物品、フィルム等の基材として広範囲に使用されている。しかしながら、ポリオレフィン系の基材はその極性が低いために、塗装時に形成される塗膜の付着性に劣り、このため、このようなポリオレフィン等のプラスチック基材への塗装においては、該ポリオレフィン系の基材への付着性と、併用される他の樹脂成分との相容性の両立を図ったアクリル変性塩素化ポリオレフィン等の変性塩素化ポリオレフィンを含有する組成物が、塗料又はプライマーとして用いられている。

[0003] 従来、このような変性塩素化ポリオレフィンを含有する組成物を得る方法としては、例えば、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィンに水酸基含有重合性不飽和単量体を反応させて重合性不飽和基を導入し、該重合性不飽和基に重合性不飽和単量体を重合させる方法等が開示されている（特許文献１、特許文献２）。

しかしながら、このような従来技術においては、製造安定性が不十分な場合がある場合があるという問題があった。

また、特許文献３には、上記製造安定性を向上させる方法として、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィンをヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステル及びアルコールで変性し、得られたエステル化塩素化ポリオレフ

インの存在下で重合性ビニル系単量体を有機溶剤中で共重合する変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法が記載されている。しかしながら、該製造方法によって得られた変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物は、水酸基との反応性を有する架橋剤と併用する組成物において、硬化性が不十分な場合があった。また、該製造方法においても製造安定性が不十分な場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－59757号公報

特許文献2：特開2002－309161号公報

特許文献3：特開2015－3991号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物を得る方法であって、製造安定性に優れた方法が提供しようとするものである。さらに、本発明の一態様では、水酸基との反応性を有する架橋剤と併用する場合に、硬化性に優れた組成物を得ることができる変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物を得る方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は、アリロキシ基と水酸基を有する化合物の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィンに、アクリル系モノマー等の重合性モノマーを共重合させて、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物を得るものである。

発明の効果

[0007] 本発明のように、アリロキシ基と水酸基を有する化合物の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィンに、アクリル系モノマー等の重合性モノマーを共重合させて、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組

成物を得る場合には、製造安定性が優れることが見い出された。さらに、本発明の製造方法によって製造される変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物は、水酸基との反応性を有する架橋剤と併用することにより、硬化性に優れた組成物を得られることが見い出された。

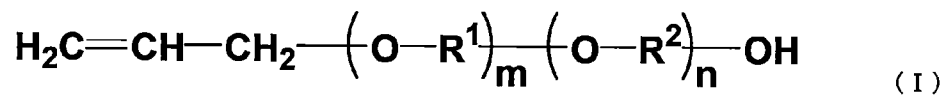
発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0009] [アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a)]

本発明では、アリロキシ基と水酸基とを有する化合物 (a) の共存下において、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン (b)、及び、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物 (c) を含む重合性モノマーを共重合させる。本発明で用いられるアリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) は、1分子中にアリロキシ基と水酸基を有するものであり、例えば、一般式 (I)

[0010] [化1]



[0011] (式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して炭素数2又は3の分岐していてもよいアルキレン基を示し、 m 、 n はそれぞれ独立して0～50の実数で、かつ、 m と n の和は1以上である実数を示し、ブロック構造でもランダム構造であってもよい。)

で表される化合物；アリルアルコールとラクトンの付加反応物；一般式 (I) で表される化合物とラクトンの付加反応物等が挙げられる。なかでも、上記一般式 (I) で表される化合物が入手しやすく好適である。上記一般式 (I) に含まれる化合物の具体例としては、アリロキシエタノール、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられ、例えば、2-アリロキシエタノール（別称：エチレングリコ

ールモノアリルエーテル)、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、1-アリロキシ-2-プロパノール(別称:プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコール(2-アリロキシエチル)エーテル、アリルアルコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの付加反応生成物等が挙げられる。この中でも2-アリロキシエタノール(別称:エチレングリコールモノアリルエーテル)、ジエチレングリコールモノアリルエーテルが特に好適に用いられる。中でも、アリロキシエタノールが工業的に入手しやすいのでより好ましい。

[0012] 一般式(1)で表される化合物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、アリルアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させたり、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上を塩化アリル又はアリルアルコールと反応させたりすることで得ることができる。これらの反応において、必要に応じて塩基性化合物や酸性化合物を共存させてもよく、これら化合物は、反応終了後に中和したり除去したりしてもよい。

[0013] [アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)]

アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)は、例えば、塩素化ポリオレフィンにアリロキシ基を有する化合物により変性してアリロキシ基を導入することによって得ることができる。塩素化ポリオレフィンへのアリロキシ基の導入方法としては、具体的には、例えば、酸基を有する塩素化ポリオレフィンとアリロキシ基と水酸基を有する化合物を反応させ、酸基と水酸基とのエステル縮合反応を介してアリロキシ基と水酸基を有する化合物を塩素化ポリオレフィンに付加させる方法、また、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)に、アリロキシ基と水酸基を有する化合物を反応させ、酸無水物基と水酸基との付加反応を介してアリロキシ基と水酸基を有する化

合物を塩素化ポリオレフィンに付加させる方法を用いることができる。

[0014] 上記の酸基を有する塩素化ポリオレフィンとしては、ポリオレフィンをマレイン酸、イタコン酸等の有機カルボン酸で変性して酸基を導入した後に塩素化したものや、あるいは、ポリオレフィンに塩素化して得られる塩素化ポリオレフィンをマレイン酸、イタコン酸等の有機カルボン酸で変性して酸基を導入したものが好適に用いられ、これらの変性や塩素化は既知の方法によって行うことができる。また、上記の酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン（d）としては、ポリオレフィンをマレイン酸、イタコン酸等の有機カルボン酸の無水物で変性して酸無水物基を導入した後に塩素化したものや、あるいは、ポリオレフィンを塩素化して得られる塩素化ポリオレフィンをマレイン酸、イタコン酸等の有機カルボン酸の無水物で変性して酸無水物基を導入したものが好適に用いられ、これらの変性や塩素化は既知の方法によって行うことができる。原料となるポリオレフィンは、特に限定はされないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン等の炭素数2～10の α -オレフィンから選ばれる1種以上を単独重合又は共重合させたもの、また、これら α -オレフィンと酢酸ビニル等の他の重合性モノマーを共重合させたもの等が好ましい。これらの重合にはチーグラナーナツタ系触媒、メタロセン系触媒及び／又はラジカル発生剤を用いることができ、重合形態としては、1段重合的であっても多段重合的であっても、また、リアクターゴムの重合であってもよい。これらポリオレフィンは、相容性、結晶性、硬度、液安定性や付着性などを調整するために、混合して原料として利用することもできる。このような酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン（d）として、例えば、「スーパークロン892L」「スーパークロン892LS」「スーパークロン822」「スーパークロン822S」「スーパークロン930」「スーパークロン930S」「スーパークロン842LM」「スーパークロン851L」「スーパークロン3228S」「スーパークロン3221S」「スーパークロン2319S」（商品名、日本製紙社製、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン）、「ハードレンCY-9122P」「

ハードレンCY-9124P」「ハードレンHM-21P」「ハードレンCY-1321P」「ハードレンCY-2121P」「ハードレンCY-2129P」「ハードレンF-225P」「ハードレンF-7P」「ハードレンM-28P」「ハードレンF-2P」「ハードレンF-6P」「ハードレンCY-1132」(商品名、東洋紡社製、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン)等の市販品を用いることもできる。これらは、溶液品であっても固形品であってもよい。また、上記酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)は、相容性、結晶性、硬度、液安定性や付着性などを調整するために、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。また、上記酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)の塩素含有率は好ましくは10~35質量%である。

[0015] なお、本発明の製造方法は、上記酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)の塩素含有率が比較的高い場合においても、高い製造安定性を有する。したがって、本発明の製造方法は、上記酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)の塩素含有率が10~35質量%、好ましくは19~32質量%、より好ましくは20~28質量%の範囲内である場合に特に好適に使用することができる。塩素含有率が35質量%を超えると、プラスチック基材への付着性等が低下する場合があります、10%未満になると溶液安定性が低下する場合があるので好ましくない。

[0016] 酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)において導入されている酸無水物の量は、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)100質量部に対して、0.1~8質量部が好ましく、さらに好ましくは、0.5~3質量部である。導入されている酸無水物の量が、0.1質量部未満になると複層塗膜に使用した場合の層間の付着性が低下する場合があります、8質量部を超えるとプラスチック基材への付着が低下する場合がある。

[0017] 酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)にアリロキシ基と水酸基を有する化合物を反応させると、アリロキシ基と水酸基を有する化合物が酸無水物基に付加されて、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)

を得ることができる。アリロキシ基と水酸基を有する化合物としては、例えば上記一般式（１）で表されるようなアリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）を用いることができる。

[0018] 酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン（d）との反応に用いられるアリロキシ基と水酸基を有する化合物の量は、酸無水物基 1 モルに対して、0.2～300モルの範囲が好ましく、さらに、0.5～150モルの範囲が好ましい。アリロキシ基と水酸基を有する化合物の量が0.2モル未満になると変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の硬化性が低下する場合があります、また300モルを超えると共重合後に一部残存する未反応のアリロキシ基と水酸基を有する化合物の量が多くなりすぎ変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の安定性が低下する場合があります。

[0019] 酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン（d）と、アリロキシ基と水酸基を有する化合物との反応は、特に限定されるものではなく、酸無水物基と水酸基を反応させる通常の方法に従って行うことができる。具体的には例えば、前記酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン（d）と、アリロキシ基と水酸基を有する化合物とを、20～160℃程度、好ましくは60～120℃程度、さらに好ましくは80～110℃程度で、0.5～72時間程度加熱する方法により行うことができる。反応の進行度を高めるために、高温で反応させてからその後で低温で保持してもよい。

[0020] また、上記反応の際には、反応を促進させるための触媒を使用することができる。該触媒としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のルイス酸性金属化合物類；臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラフェニルホスホニウム等のオニウム塩類；トリエチルアミン、トリアゾール等の塩基性窒素含有化合物類等のそれ自体既知の触媒を使用することができる。

また、上記反応の際には、重合禁止剤を使用することができる。該重合禁

止剤としては、例えば、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン、メトキシフェノール等のフェノール性水酸基含有化合物類；ベンゾキノン等のカルボニル基含有芳香族化合物類；ニトロソ骨格含有化合物類；*N*-オキシル骨格含有化合物類等のそれ自体既知の重合禁止剤を使用することができる。

[0021] また、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）が、酸無水基を有する塩素化ポリオレフィン（d）に上記一般式（1）で表わされるアリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）を付加反応させて得られるものである場合は、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）の他に、必要に応じて、上記アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）以外の水酸基含有化合物を付加させてもよい。該アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）以外の水酸基含有化合物としては、例えば、アルコール、（メタ）アクリロイル基と水酸基を有する化合物等が挙げられる。

[0022] このようなアルコールとしては、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-エチルヘキサノール等のアルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル基含有アルコール類；ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類；ダイアセトンアルコール等のカルボニル基含有アルコール類；ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン等のポリオール類等が挙げられる。

[0023] また、上記（メタ）アクリロイル基と水酸基を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；該（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物の ϵ -カプロラクトン変性体等が挙げられる。

[0024] また、上記酸無水基を有する塩素化ポリオレフィン（d）に、前記一般式

(1) で表わされるアリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) と該アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物とを付加させる場合、該酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン (d) にアリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) を付加反応させてから、アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物をさらに付加反応させてもよいし、酸無水基を有する塩素化ポリオレフィン (d) に、アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) とアリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物とをあらかじめ混合したものを添加して付加反応させてもよいし、あるいは、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン (d) にアリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物を反応させてから、アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) をさらに付加反応させてもよい。酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン (d) にアリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物も付加させる場合は、アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物の使用量は、酸無水基を有する塩素化ポリオレフィン (d) の酸無水物基 1 モルに対して、特に限定されないが 500 モル以下であることが好ましく、さらに、300 モル以下であることが好ましい。500 モルを超えると変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の安定性が低下する場合がある。また、アリロキシ基と水酸基を有する化合物 (a) 以外の水酸基含有化合物が (メタ) アクリロイル基と水酸基を有する化合物を含む場合においては、(メタ) アクリロイル基と水酸基を有する化合物の使用量は酸無水基を有する塩素化ポリオレフィン (d) の酸無水物基 1 モルに対して 10 モル以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5 モル以下である。10 モルを超えると共重合の工程で系がゲル化しやすくなる場合がある。

[0025] [(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物 (c) を含む重合性モノマー]

本明細書において、「(メタ) アクリル酸」は「アクリル酸又はメタクリル酸」を、「(メタ) アクリル酸エステル」は「アクリル酸エステル又はメ

タクリル酸エステル」を、「(メタ) アクリロイル」は「アクリロイル又はメタクリロイル」を、「(メタ) アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。本発明で用いられる(メタ) アクリル酸エステルとしては、特に限定はないが、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 *i*-プロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *i*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル等の(メタ) アクリル酸のアルキルエステル；(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基含有(メタ) アクリル酸エステル；エチレングリコールジ(メタ) アクリレート等のジ(メタ) アクリレート類；アリル(メタ) アクリレート等のアリル基含有(メタ) アクリル酸エステル類；グリシジル(メタ) アクリレート等のエポキシ基含有(メタ) アクリル酸エステル類；リン酸 2-((メタ) アクリロイルオキシ)エチル、アシッドホスホキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、アシッドホスホキシポリオキシプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート等のリン酸基含有(メタ) アクリル酸エステル等が例示される。また、スチレンは置換されていてもよく、その場合は、メチルスチレン、エチルスチレン等のアルキル基置換型スチレン類が例示される。これらの重合性モノマーは、ポリマー組成物の分子量、硬度、極性、付着性、溶液粘度、溶液安定性や相容性などを調整するために、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせる用いることができる。

[0026] [化合物(a)の共存下での、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)と化合物(c)を含む重合性モノマーの共重合]

本発明では、アリロキシ基と水酸基を有する化合物(a)の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)、及び、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合

物（c）を含む重合性モノマーを共重合させて、変性塩素化ポリオレフィン
を生成させる。共重合にあたっての、化合物（a）、アリロキシ基を有する
塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）
アクリル酸及びスチレンから選ばれる１種以上の化合物（c）を含む重合
性モノマーのそれぞれの使用量は、上記成分（a）～（c）の合計固形分１
００質量部を基準として、以下の範囲内であることが好適である。

アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）：０．０５～４０質量部、好
ましくは０．１～３０質量部、さらに好ましくは０．２～２０質量部、

アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）：１～８９．９５質量
部、好ましくは５～６０質量部、さらに好ましくは１０～３５質量部、

（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選
ばれる１種以上の化合物（c）：１０～９８．９５質量部、好ましくは３５～
９５質量部、さらに好ましくは６５～９０質量部。

[0027] また、本発明においては、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）の
共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メ
タ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる１
種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させるに際して、さら
に（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレン以外の共
重合成分を加えてもよい。このような他の共重合成分としては、例えば、酢
酸ビニル、オクタン酸ビニル、デカン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸ビニル
類等が挙げられる。また、ポリマー組成物の分子量、液安定性や相容性など
を調整するために、アリロキシ基を有しない塩素化ポリオレフィン及び酸無
水物基を有しない塩素化ポリオレフィンから選ばれる１種以上を共存させな
がら、共重合を行ってもよい。

[0028] 本発明において、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）（以下、単
に「（a）」ということがある。）の共存下で、アリロキシ基を有する塩素
化ポリオレフィン（b）（以下、単に「（b）」ということがある。）、及
び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選

ばれる1種以上の化合物(c)を含む重合性モノマー(以下、単に「(c)」ということがある。)を共重合させるに際して、ポリマー組成物の分子量、液安定性や相容性などを調整するために、反応槽に(b)を先に加えておき、次いで(c)を加えながら重合させる;反応槽に(b)を先に加えておき、次いで(b)と(c)を加えながら重合させる;反応槽に(b)と(c)を加え、次いで一括重合させる;反応槽に(b)と(c)を先に加えておき、次いで(b)を加えながら重合させる;反応槽に(b)と(c)を先に加えておき、次いで化合物(c)を含む重合性モノマーを加えながら重合させる;反応槽に(b)と(c)を先に加えておき、次いで(b)と(c)を加えながら重合させる;反応槽に(b)と(c)を加えながら重合させる;反応槽に(c)を先に加えておき、次いで(b)を加えながら重合させる;反応槽に(c)を先に加えておき、次いで(b)と(c)を加えながら重合させる;等のいずれの方法を用いてもよい。また、重合工程を多段階にして、これらの方法を組み合わせて用いてもよい。例えば、第1段階で反応槽に(b)と(c)を加えて次いで一括重合させる工程と、第2段階で(b)及び/又は(c)を反応槽に加えながら重合させる工程を組み合わせてもよいし、或いは、第1段階で反応槽に(b)と(c)を加えながら重合させる工程と、第2段階で(b)及び/又は(c)を反応槽に加えながら重合させる工程を組み合わせてもよい。また重合工程を多段階にする場合は、それぞれの工程で用いる(b)及び/又は(c)のそれぞれの組成は同じであっても異なってもよい。

[0029] また、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン(d)とアリロキシ基と水酸基を有する化合物(a)を混合し付加反応させてアリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)を得る場合には、前記付加反応を完結させなかったり、混合するアリロキシ基と水酸基を有する化合物(a)のモル数を酸無水基のモル数より多くしたりすることによって、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)を、未反応のアリロキシ基と水酸基を有する化合物(a)と共存した混合物として得ることが出来る。このような場合、こ

の混合物を化合物（c）を含む重合性モノマーと共重合させることによって、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させることができる。また、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）と化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させる場合に、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）とアリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）をあらかじめ混合しておいたり、また、化合物（c）を含む重合性モノマーとアリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）をあらかじめ混合しておいたりすることによっても、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）の共存下でアリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させることができる。

[0030] 本発明において、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）の共存下での、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーの共重合の方法としては、特に限定されるものではなく、それ自体既知の共重合方法を用いることができるが、なかでも有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を好適に用いることができる。

[0031] 上記溶液重合法において使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、「スワゾール1000」（コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤）等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族系溶剤；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシブチルアセテート、ブチルプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系

溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン等のケトン系溶剤；ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶剤等を挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いてもよい。

重合反応時における上記有機溶剤の使用量は、特には限定されないが、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物の安定性調整等のために適宜調整してもよい。また、製造効率を高める観点からは、前記成分(a)～(c)の合計固形分100質量部を基準として、通常、500質量部以下、好ましくは50～400質量部、さらに好ましくは100～300質量部の範囲内であることが好適である。

また、上記有機溶剤は前記共重合反応後に加えてもよい。また、該共重合反応後に脱溶剤を行ってもよい。

[0032] また、前記重合開始剤としては、既知の化合物を用いることができ、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；ジ(t e r t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジ(t e r t -ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなどのパーオキシケタール類；p-メンタンヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；ジ-t e r t -ブチルパーオキサイド、ジ(2-t e r t -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；ジイソブチルパーオキサイド、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(4-t e r t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；t e r t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t e r t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネートなどのパーオキシカーボネート類；t e r t -ブチルパーオキシピバレート、t e r t

ーブチルパーオキシラウレート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンソエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなどのパーオキシエステル類；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物類；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類等が挙げられる。重合開始剤は、生成するラジカルに関して単官能型であっても多官能型であってもよい。

これらの重合開始剤はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、例えば、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用してレドックス開始剤としてもよい。

[0033] 上記重合開始剤の使用量は、前記成分(a)～(c)の合計固形分100質量部を基準として、通常、0.1～10質量部、好ましくは0.5～8質量部、さらに好ましくは1～6質量部の範囲内であることが好適である。重合開始剤の使用量を変えることにより、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の分子量を変えることができる。分子量は、重量平均分子量で10,000～1,000,000程度が製造しやすく、ポリマー組成物の溶液安定性や相容性などを高めるためには30,000～400,000程度が好ましく、さらに好ましくは70,000～200,000程度である。

[0034] なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフ（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G3000HXL」、「TSKgel G2500HXL」及び「TSKgel G2000HXL」（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1mL/minの条件下で測定することができる。

[0035] 該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量等に応じて適宜選択することができる。例えば、予めモノマー混合物又は溶媒に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

また、前記共重合反応は、通常、20～170℃、好ましくは70～130℃、さらに好ましくは80～120℃の範囲内で行うことができる。

また、上記共重合反応後に酸化防止剤を添加してもよい。該酸化防止剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン、メトキシフェノール等のフェノール性水酸基含有化合物類；ベンゾキノン等のカルボニル基含有芳香族化合物類を使用することができる。

[0036] [変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物]

本発明の変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物には、必要に応じて架橋剤を含有させることができる。架橋剤としては、前記変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物と組み合わせて硬化性組成物とすることができるものであれば任意のものが使用できるが、通常、上記変性塩素化ポリオレフィン等に含まれる水酸基との反応性を有する架橋剤が好適に用いられる。このような水酸基との反応性を有する架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、ア

ミノ樹脂等を好適に用いることができる。架橋剤は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0037] 前記ポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。

[0038] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）等の脂肪族ジイソシアネート；2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1, 6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0039] 前記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-もしくは1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物、メチレ

ンビス（４，１－シクロヘキサンジイル）ジイソシアネート（慣用名：水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；１，３，５－トリイソシアナトシクロヘキサン、１，３，５－トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、２－（３－イソシアナトプロピル）－２，５－ジ（イソシアナトメチル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン、２－（３－イソシアナトプロピル）－２，６－ジ（イソシアナトメチル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン、３－（３－イソシアナトプロピル）－２，５－ジ（イソシアナトメチル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン、５－（２－イソシアナトエチル）－２－イソシアナトメチル－３－（３－イソシアナトプロピル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン、６－（２－イソシアナトエチル）－２－イソシアナトメチル－３－（３－イソシアナトプロピル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン、５－（２－イソシアナトエチル）－２－イソシアナトメチル－２－（３－イソシアナトプロピル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン、６－（２－イソシアナトエチル）－２－イソシアナトメチル－２－（３－イソシアナトプロピル）－ビスクロ（２，２，１）ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0040] 前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス（４，１－フェニレン）ジイソシアネート（慣用名：MDI）、１，３－もしくは１，４－キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 ω ， ω' －ジイソシアナト－１，４－ジエチルベンゼン、１，３－又は１，４－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン（慣用名：テトラメチルキシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート；１，３，５－トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0041] 前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、*m*－フェニレンジイソシアネート、*p*－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート（慣用名：２，４－TDI）もしくは２，６－トリレンジイソ

シアネート（慣用名：2，6-TDI）もしくはその混合物、4，4'-トルイジンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；トリフェニルメタン-4，4'，4''-トリイソシアネート、1，3，5-トリイソシアナトベンゼン、2，4，6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート；4，4'-ジフェニルメタン-2，2'，5，5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。

[0042] また、前記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）、クルードTDI等を挙げることができる。

[0043] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。また、これらポリイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの誘導体が好ましい。

また、前記ポリイソシアネート化合物としては、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、該ポリイソシアネートと反応し得る化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、水酸基、アミノ基等の活性水素基を有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水等を使用することができる。

[0044] また、前記ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーの重合体、又は該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーと該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーとの共重合体を使用してもよい。

[0045] ポリイソシアネート化合物は、硬化性等の観点から、該ポリイソシアネー

ト化合物中のイソシアネート基と前記変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物中の樹脂成分中の水酸基との当量比（ NCO/OH ）が通常0.5～2.5、特に0.8～1.9の範囲内となる割合で使用する事が好適である。

[0046] 前記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックした化合物である。

上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール等の脂肪族アルコール系；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール等のエーテル系；ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸エチルメチル、マロン酸ジ（2-メトキシ-1-メチルエチル）などの活性メチレン位を有するマロン酸ジエステル系、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン位を有するアセチル基含有化合物系；ブチルメルカプタン、 t -ブチルメルカプタン、ヘキシル

メルカプタン、 α -ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等アミン系；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系；アゾール系の化合物等が挙げられる。上記アゾール系の化合物としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール又はイミダゾール誘導体；2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等が挙げられる。

なかでも、好ましいブロック剤としては、オキシム系のブロック剤、活性メチレン位を有するマロン酸ジエステル系又はアセチル基含有化合物系のブロック剤、ピラゾール又はピラゾール誘導体が挙げられる。

[0047] ブロック化を行なう（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行なうことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でないものが良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、

N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。

[0048] 架橋剤として、上記ポリイソシアネート化合物及び／又はブロック化ポリイソシアネート化合物を使用する場合、触媒として、通常のウレタン化反応の触媒を使用することができる。該触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫サルファイト、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、2-エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛類、オクタン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、オレイン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、バーサチック酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート等の有機金属化合物；第三級アミン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

また、触媒を使用する場合、触媒量としては、前記ポリマー組成物の固形分総量に対して、0.0001～1質量%、特に0.0005～0.5質量%の範囲内であることが好ましい。

[0049] 上記ポリマー組成物が上記触媒を含有する場合、該ポリマー組成物は貯蔵安定性、硬化性等の観点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、2-エチル酪酸、ナフテン酸、オクチル酸、ノナン酸、デカン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、無水イソ酪酸、無水イタコン酸、無水酢酸、無水シトラコン酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、無水酪酸、無水クエン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸等の有機酸；塩酸、リン酸等の無機酸；アセチルアセトン、イミダゾール系化合物等の金属配位性化合物等を含有してもよい。

[0050] 前記アミノ樹脂としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分メチロール化アミノ樹脂又は完全メチロール化アミノ樹脂を使用することができる。アミノ成分としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。アルデヒド成分としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

また、上記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基を、適当なアルコールによって、部分的に又は完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

[0051] アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましい。メラミン樹脂としては、例えば、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基を上記アルコールで部分的に又は完全にエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂を使用することができる。

上記アルキルエーテル化メラミン樹脂としては、例えば、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂；部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂；部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコール及びブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂等を好適に使用することができる。

[0052] メラミン樹脂としては市販品を使用できる。市販品の商品名としては、例えば、「サイメル202」、「サイメル203」、「サイメル238」、「サイメル251」、「サイメル303」、「サイメル323」、「サイメル

324」、「サイメル325」、「サイメル327」、「サイメル350」、「サイメル385」、「サイメル1156」、「サイメル1158」、「サイメル1116」、「サイメル1130」（以上、オルネクスジャパン社製）、「ユーバン120」、「ユーバン20HS」、「ユーバン20SE60」、「ユーバン2021」、「ユーバン2028」、「ユーバン28-60」（以上、三井化学社製）等が挙げられる。

以上に述べたメラミン樹脂は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

また、架橋剤として、メラミン樹脂を使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸；モノブチルリン酸、ジブチルリン酸、モノ2-エチルヘキシルリン酸、ジ2-エチルヘキシルリン酸等のアルキルリン酸エステル；これらの酸とアミン化合物との塩等を触媒として使用することができる。

[0053] アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させて得られる、本発明の変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物は、硬化性組成物、塗料用組成物として好適に用いることができる。本発明の変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物を塗料用組成物として使用する場合は、前記水酸基との反応性を有する架橋剤を含むことが好ましい。また、該塗料組成物は、必要に応じてエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン等の塗料用樹脂、各種顔料、粘度調整剤、顔料分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤等の塗料分野で用いられる各種添加剤等を配合することができる。

本発明に係る塗料組成物は、既知のさまざまな塗装方法を用いて塗装することができる。また、塗装対象物は、特に限定されるものではないが、例えば成型物品、フィルム等のプラスチック基材に好適に用いることができる。

実施例

[0054] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらにより限定されるものではない。各例において、「部」及び「%」は、特記しない限り質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づく。

変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物の製造

[0055] 実施例 1

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」（商品名、日本製紙社製、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン、塩素含有率24.5%）100部、トルエン221部、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール57.5部と臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約55部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート189部、スチレン10部、アクリル酸2部、エチレングリコールジメタクリレート2部、さらに、パーブチルPV（商品名、日油社製、*t*-ブチルパーオキシピバレートの70%炭化水素溶液）5部（有効成分3.5部）、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部（有効成分3.5部）、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポ

リマー組成物（P-1）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-1）の固形分は約46%であり、組成物中には約45部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ11mg KOH/gであった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0056] 実施例2

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」（商品名、日本製紙社製、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン、塩素含有率24.5%）100部、トルエン70部、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール23部と臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770cm⁻¹の吸光度と約1460cm⁻¹の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、トルエン150部及び2-アリロキシエタノール34.5部をさらに加えることで、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約55部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート191部、スチレン10部、アクリル酸2部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-2）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組

成物（P-2）の固形分は約46%であり、組成物中には約45部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ11mg KOH/gであった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0057] 実施例3

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン3228S」（商品名、日本製紙社製、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン、塩素含有率28%）100部、トルエン210部、酢酸ブチル11部、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール57.5部と臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770cm⁻¹の吸光度と約1460cm⁻¹の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約55部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート205部、シクロヘキシルメタクリレート183部、メタクリル酸8部、エチレングリコールジメタクリレート4部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-3）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-3）の固形分は約46%であり、組成物中には約45部の2-アリロキシエタノールが含まれて

いた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 11 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と 2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約 20/80 であった。

[0058] 実施例 4

冷却管のついた 4 つ口フラスコに「ハードレン F-6 P」（商品名、東洋紡社製、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン、塩素含有率 20%）50 部、トルエン 214 部、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05 部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95℃ に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール 65 部と臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90℃ に温度を下げ、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である 2-アリロキシエタノール約 64 部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約 16% である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90℃ で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート 214 部、シクロヘキシルメタクリレート 222 部、スチレン 10 部、アクリル酸 2 部、エチレングリコールジメタクリレート 2 部、さらに、パーブチル PV 5 部、トルエン 189.5 部、酢酸ブチル 63 部の混合液を約 4 時間かけて滴下し、さらにパーブチル PV 5 部、トルエン 70 部の混合液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-4）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-4）の固形分は約 46% であり、組成物中には約 52 部の 2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 12 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と 2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリ

ル樹脂骨格の成分比は、約 10 / 90 であった。

[0059] 実施例 5

冷却管のついた 4 つ口フラスコに「スーパークロン 822S」100部、トルエン 221部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95℃に昇温し溶液とした。これに、ジエチレングリコールモノアリルエーテル 82.5部と臭化テトラブチルアンモニウム 0.1部を加え、ジエチレングリコールモノアリルエーテルと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90℃に温度を下げ、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）であるジエチレングリコールモノアリルエーテル約 79部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約 25%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート 187部、シクロヘキシルメタクリレート 189部、スチレン 20部、アクリル酸 2部、エチレングリコールジメタクリレート 2部、さらに、パーブチル PV 5部、トルエン 189.5部、酢酸ブチル 39部の混合液を約 4 時間かけて滴下し、さらにパーブチル PV 5部、トルエン 70部の混合液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-5）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-5）の固形分は約 47%であり、組成物中には約 65部のジエチレングリコールモノアリルエーテル含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 15 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格とジエチレングリコールモノアリルエーテルの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約 19 / 81 であった。

[0060] 実施例 6

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン228部、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール46部、ブタノール4部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、ブタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約44部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-アリロキシエタノールとブタノールの概算モル比は、0.8/0.2であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート189部、スチレン10部、アクリル酸2部、エチレングリコールジメタクリレート2部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-6）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-6）の固形分は約46%であり、組成物中には約36部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ9 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0061] 実施例7

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、

トルエン 70 部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05 部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール 11.5 部、ブタノール 17 部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-アリロキシエタノール、ブタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm⁻¹の吸光度と約 1460 cm⁻¹の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90℃に温度を下げ、さらにトルエン 140 部及び 2-アリロキシエタノール 39 部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である 2-アリロキシエタノール約 50 部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約 27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した 2-アリロキシエタノールとブタノールの概算モル比は、0.2/0.8であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート 206 部、シクロヘキシルメタクリレート 189 部、メタクリル酸 3 部、エチレングリコールジメタクリレート 2 部、さらに、パーブチル PV 5 部、トルエン 189.5 部、酢酸ブチル 63 部の混合液を約 4 時間かけて滴下し、さらにパーブチル PV 5 部、トルエン 70 部の混合液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-7）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-7）の固形分は約 46%であり、組成物中には約 42 部の 2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 10 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と 2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約 20/80 であった。

[0062] 実施例 8

冷却管のついた 4 つ口フラスコに「スーパークロン 3228S」100 部

、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール11.5部、ブタノール16部、2-エチルヘキサノール1部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、さらにトルエン140部及び2-アリロキシエタノール39部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約50部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-アリロキシエタノールとそれ以外のアルコールの概算モル比は、0.2/0.8であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート206部、シクロヘキシルメタクリレート180部、スチレン10部、アクリル酸2部、エチレングリコールジメタクリレート2部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-8）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-8）の固形分は約46%であり、組成物中には約41部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ10 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0063] 実施例9

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール11.5部、4-ヒドロキシブチルアクリレート1部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、4-ヒドロキシブチルアクリレート、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、さらにトルエン156部及び2-アリロキシエタノール39部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約48部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-アリロキシエタノールと4-ヒドロキシブチルアクリレートの概算モル比は、0.9/0.1であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート303部、シクロヘキシルメタクリレート96部、アクリル酸1部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-9）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-9）の固形分は約46%であり、組成物中には約39部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ10 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

冷却管のついた4つ口フラスコに「ハードレンF-6P」50部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール1.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3部、ブタノール4部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ブタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、さらにトルエン140部及び2-アリロキシエタノール60部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約61部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約16%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-アリロキシエタノールと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとブタノールの概算モル比は、0.1/0.1/0.8であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート90部、シクロヘキシルメタクリレート352部、スチレン5部、アクリル酸3部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-10）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-10）の固形分は約46%であり、組成物中には約49部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 14 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約10/90であった。

[0065] 実施例 1 1

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン3228S」100部、トルエン221部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール40部、ブタノール15部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、ブタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約39部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-アリロキシエタノールとブタノールの概算モル比は、0.5/0.5であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート162部、n-ブチルアクリレート56部、イソボルニルアクリレート144部、2-ヒドロキシエチルアクリレート36部、エチレングリコールジメタクリレート2部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル30部、ブタノール33部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-11）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-11）の固形分は約46%であり、組成物中には約32部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 42 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0066] 実施例 1 2

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール30部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、さらにトルエン178部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約28部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、シクロヘキシルメタクリレート303部、n-ブチルアクリレート84部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部、メタクリル酸3部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル45部、ブタノール18部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-12）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-12）の固形分は約46%であり、組成物中には約23部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 15 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0067] 実施例 1 3

冷却管のついた4つ口フラスコに「ハードレンF-6P」100部、トル

エン 70 部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05 部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール 11.5 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3 部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-アリロキシエタノール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm⁻¹の吸光度と約 1460 cm⁻¹の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90℃に温度を下げ、さらにトルエン 193 部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である 2-アリロキシエタノール約 9 部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約 27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した 2-アリロキシエタノールと 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの概算モル比は、0.9/0.1 であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート 175 部、シクロヘキシルメタクリレート 195 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 26 部、アクリル酸 4 部、さらに、パーブチル PV 5 部、トルエン 189.5 部、酢酸ブチル 33 部、ブタノール 30 部の混合液を約 4 時間かけて滴下し、さらにパーブチル PV 5 部、トルエン 70 部の混合液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-13）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-13）の固形分は約 45%であり、組成物中には約 8 部の 2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 26 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と 2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約 20/80 であった。

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」150部、トルエン105部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール18部、ブタノール3部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノール、ブタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、さらにトルエン255部を添加し、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約14部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約29%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-アリロキシエタノールとブタノールの概算モル比は、0.7/0.3であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、シクロヘキシルメタクリレート250部、イソボルニルアクリレート48部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート22部、スチレン30部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン82.5部、酢酸ブチル38部、ブタノール27部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-14）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-14）の固形分は約45%であり、組成物中には約12部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 22 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約30/70であった。

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール23部と臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、トルエン150部及び2-アリロキシエタノール34.5部をさらに加えることで、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約55部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート191部、スチレン10部、アクリル酸2部、さらに、パーヘキサ250（商品名、日油社製、2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサンの50%炭化水素溶液）12部（有効成分6部）、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーヘキサ2506部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-15）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-15）の固形分は約46%であり、組成物中には約45部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ11 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール23部と臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、トルエン150部及び2-アリロキシエタノール34.5部をさらに加えることで、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である2-アリロキシエタノール約55部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート191部、スチレン10部、アクリル酸2部、さらに、V-65（商品名、和光純薬社製、アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル））5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-16）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-16）の固形分は約46%であり、組成物中には約45部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ11 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0071] 実施例17

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、

トルエン 67 部、メチルシクロヘキサン 3 部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05 部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール 23 部と臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90℃に温度を下げ、トルエン 145 部、メチルシクロヘキサン 5 部及び 2-アリロキシエタノール 34.5 部をさらに加えることで、アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）である 2-アリロキシエタノール約 55 部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約 27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90℃で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート 197 部、シクロヘキシルメタクリレート 191 部、スチレン 10 部、アクリル酸 2 部、さらに、パーブチル PV5 部、トルエン 171.5 部、メチルシクロヘキサン 18 部、酢酸ブチル 63 部の混合液を約 4 時間かけて滴下し、さらにパーブチル PV5 部、トルエン 63 部、メチルシクロヘキサン 7 部の混合液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-17）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物（P-17）の固形分は約 46%であり、組成物中には約 45 部の 2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ 11 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と 2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約 20/80 であった。

[0072] 実施例 18

冷却管のついた 4 つ口フラスコに「スーパークロン 822S」100 部、トルエン 70 部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.

0.5部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-アリロキシエタノール2.3部と臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-アリロキシエタノールと酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770 cm^{-1} の吸光度と約1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、トルエン15.0部及び2-アリロキシエタノール34.5部をさらに加えることで、アリロキシ基と水酸基を有する化合物(a)である2-アリロキシエタノール約5.5部を含み、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン(b)の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物(c)として、メチルメタクリレート19.7部、シクロヘキシルメタクリレート19.1部、スチレン1.0部、アクリル酸2部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン171.5部、シクロヘキサン9部、メチルシクロヘキサン9部、酢酸ブチル6.3部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン6.3部、シクロヘキサン3部、メチルシクロヘキサン4部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物(P-18)を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物(P-18)の固形分は約46%であり、組成物中には約4.5部の2-アリロキシエタノールが含まれていた。樹脂固形分の水酸基価はおよそ11 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格と2-アリロキシエタノールの一部が共重合されたアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0073] 比較例 1

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン22.1部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン(略称:BHT)0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液と

した。これに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート57.5部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90°C に温度を下げ、アリロキシ基を有さない塩素化ポリオレフィン（b）の濃度が約27%である溶液を得た。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90°C で攪拌を続け、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート189部、スチレン10部、エチレングリコールジメタクリレート2部、アクリル酸2部、さらに、パーブチルP V 5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を滴下したところ、滴下開始後約1時間で反応系がゲル化したため、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の製造を中止した。

[0074] 比較例2

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン3228S」100部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95°C に昇温し溶液とした。これに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート23部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート23部、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。約40分後に突然系が発熱し重合が始まったため、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の製造を中止した。

[0075] 比較例3

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン218部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（略称：BHT）0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95°C に昇温し溶液とした。これに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート57.5部、ブタノー

ル 2 部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ブタノール、及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90°C に温度を下げ、アリロキシ基を有さない塩素化ポリオレフィン (b) の濃度が約 27% である溶液を得た。酸無水物基と反応した 2-ヒドロキシエチルメタクリレートとブタノールの概算モル比は、0.8/0.2 であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90°C で攪拌を続け、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物 (c) として、メチルメタクリレート 197 部、シクロヘキシルメタクリレート 186 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 6 部、スチレン 10 部、アクリル酸 1 部、さらに、パーブチル PV5 部、トルエン 189.5 部、酢酸ブチル 63 部の混合液を滴下したところ、滴下開始後約 1 時間で反応系がゲル化したため、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物の製造を中止した。

[0076] 比較例 4

冷却管のついた 4 つ口フラスコに「スーパークロン 822S」100 部、トルエン 70 部、ジ-tert-ブチルヒドロキソトルエン (略称: BHT) 0.05 部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約 95°C に昇温し溶液とした。これに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 11.5 部、ブタノール 17 部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ブタノール及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm^{-1} の吸光度と約 1460 cm^{-1} の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90°C に温度を下げ、さらにトルエン 180 部を添加し、アリロキシ基を有さない塩素化ポリオレフィン (b) の濃度が約 27% である溶液を得た。酸無水物基と反応した 2-ヒドロキシエチルメタクリレートとブタノールの概算モル比は、0.1/0.9 であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相

へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物(c)として、メチルメタクリレート197部、シクロヘキシルメタクリレート189部、エチレングリコールジメタクリレート2部、スチレン10部、アクリル酸2部、さらに、パーブチルPV5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物(P-22)を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物(P-22)の固形分は約46%であり、樹脂固形分の水酸基価はおよそ9mg KOH/gであった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格とアクリル樹脂骨格の成分比は、約20/80であった。

[0077] 比較例5

冷却管のついた4つ口フラスコに「スーパークロン822S」100部、トルエン70部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン(略称:BHT)0.05部を入れ液相に空気を吹きこみながら攪拌し約95℃に昇温し溶液とした。これに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート11.5部、ブタノール17部、及び、臭化テトラブチルアンモニウム0.1部を加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ブタノール及び、酸無水物基を反応させながら攪拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約1770cm⁻¹の吸光度と約1460cm⁻¹の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約90℃に温度を下げ、さらにトルエン172部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート6.8部を添加し、アリロキシ基を有さない塩素化ポリオレフィン(b)の濃度が約27%である溶液を得た。酸無水物基と反応した2-ヒドロキシエチルメタクリレートとブタノールの概算モル比は、0.1/0.9であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約90℃で攪拌を続け、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物(c)として、メチルメタクリレー

ト 206 部、シクロヘキシルメタクリレート 189 部、エチレングリコールジメタクリレート 2 部、メタクリル酸 3 部、さらに、パーブチル PV 5 部、トルエン 189.5 部、酢酸ブチル 63 部の混合液を約 4 時間かけて滴下し、さらにパーブチル PV 5 部、トルエン 70 部の混合液を約 1 時間かけて滴下し、約 1 時間撹拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物 (P-23) を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物 (P-23) の固形分は約 46% であり、樹脂固形分の水酸基価はおよそ 15 mg KOH/g であった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格とアクリル樹脂骨格の成分比は、約 20/80 であった。

[0078] 比較例 6

冷却管のついた 4 つ口フラスコに「ハードレン F-6P」50 部、トルエン 70 部、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン (略称: BHT) 0.05 部を入れ液相に空気を吹きこみながら撹拌し約 95℃ に昇温し溶液とした。これに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 11.5 部、ブタノール 16 部、2-エチルヘキサノール 1 部及び、臭化テトラブチルアンモニウム 0.1 部を加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ブタノール、2-エチルヘキサノール及び、酸無水物基を反応させながら撹拌を続けた。溶液中の固形分の赤外吸光分析において約 1770 cm⁻¹ の吸光度と約 1460 cm⁻¹ の吸光度の比がほぼ変化しなくなった段階で約 90℃ に温度を下げ、さらにトルエン 180 部を添加し、アリロキシ基を有さない塩素化ポリオレフィン (b) の濃度が約 16% である溶液を得た。酸無水物基と反応した 2-ヒドロキシエチルメタクリレートとそれ以外のアルコールの概算モル比は、0.1/0.9 であった。次に、液相への空気吹き込みをやめ、気相へ窒素を流しながら約 90℃ で撹拌を続け、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸及びスチレンから選ばれる 1 種以上の化合物 (c) として、メチルメタクリレート 214 部、シクロヘキシルメタクリレート 222 部、スチレン 10 部、エチレングリコールジメタクリレート 2 部、アクリル酸 2 部、さらに

、パーブチルPV 5部、トルエン189.5部、酢酸ブチル63部の混合液を約4時間かけて滴下し、さらにパーブチルPV 5部、トルエン70部の混合液を約1時間かけて滴下し、約1時間攪拌を続けたのち、室温に冷却し、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-24）を得た。得られた変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-24）の固形分は約46%であり、樹脂固形分の水酸基価はおよそ9mg KOH/gであった。また、組成物中の塩素化ポリオレフィン骨格とアクリル樹脂骨格の成分比は、約10/90であった。

塗料組成物の製造

[0079] 実施例19

実施例1で得た変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-1）100部及び「スミジュールN3300」（商品名、住化コベストロウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、固形分含有率100%、イソシアネート含有量21.6wt%）3.2部を均一に混合した配合組成に、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.15部を添加してさらにトルエンと酢酸ブチルを添加して粘度を調整し、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が約30秒の塗料組成物No. 1を得た。なお、上記「スミジュールN3300」中のイソシアネート基と上記変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（P-1）中の樹脂成分中の水酸基との当量比（NCO/OH）は約1.8であった。

[0080] 実施例20～36及び比較例7～12

実施例19において、変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物とポリイソシアネート化合物の配合組成を後記の表1に示すものとする以外は、実施例19と同様にして、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が30秒の各塗料組成物No. 2～24を得た。また、比較例7～9は原料である変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物（「P-19」～「P-21」）が製造できなかったため、塗料組成物は製造しなかった。

[0081] 上記で得られた各塗料組成物について、下記の試験方法により評価を行った。評価結果を塗料組成と併せて表 1 に示す。

[0082] [表1]

表 1

		塗料組成物	変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物		ポリイソシアネート化合物	NCO/OH	評価結果	
		品名	品名	配合量	「スミジュールMN3300」		製造安定性	硬化性
実施例	19	No. 1	P-1	100	3.2	1.8	○	A
	20	No. 2	P-2	100	3.2	1.8	○	A
	21	No. 3	P-3	100	3.2	1.8	○	A
	22	No. 4	P-4	100	3.4	1.8	○	A
	23	No. 5	P-5	100	4.4	1.8	○	A
	24	No. 6	P-6	100	2.6	1.8	○	A
	25	No. 7	P-7	100	2.9	1.8	○	A
	26	No. 8	P-8	100	2.9	1.8	○	A
	27	No. 9	P-9	100	2.9	1.8	○	A
	28	No. 10	P-10	100	4.0	1.8	○	A
	29	No. 11	P-11	100	12.1	1.8	○	A
	30	No. 12	P-12	100	4.3	1.8	○	A
	31	No. 13	P-13	100	7.3	1.8	○	A
	32	No. 14	P-14	100	6.3	1.8	○	B
	33	No. 15	P-15	100	3.2	1.8	○	A
	34	No. 16	P-16	100	3.2	1.8	○	A
	35	No. 17	P-17	100	3.2	1.8	○	A
	36	No. 18	P-18	100	3.2	1.8	○	A
比較例	7	No. 19	P-19	—	—	—	×	—
	8	No. 20	P-20	—	—	—	×	—
	9	No. 21	P-21	—	—	—	×	—
	10	No. 22	P-22	100	2.6	1.8	○	E
	11	No. 23	P-23	100	4.3	1.8	○	D
	12	No. 24	P-24	100	2.6	1.8	○	E

[0083] 試験方法

製造安定性：変性塩素化ポリオレフィンを含むポリマー組成物が製造できた場合を○とし、製造できなかった場合を×とした。

硬化性（ゲル分率）：ガラス板上に各塗料組成物を乾燥膜厚が40μmとなるように塗装し、90℃で30分間加熱乾燥する。次に、該ガラス板上の塗膜を回収し、質量（Wa）を測定する。その後、該塗膜を200メッシュのステンレススチール製の網状容器に入れ、約56℃に加温したアセトン中

で1時間還流させながら抽出し、100℃で1時間乾燥した後の塗膜質量（Wb）を測定し、以下の式に従って算出される不溶塗膜残存率（質量％）をゲル分率とし、下記基準で硬化性を評価した。

$$\text{ゲル分率（質量％）} = (Wb / Wa) \times 100$$

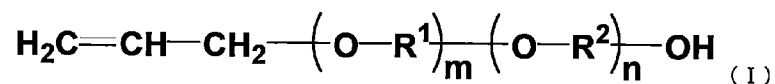
- A：ゲル分率が70％以上
- B：ゲル分率が60％以上70％未満
- C：ゲル分率が50％以上60％未満
- D：ゲル分率が30％以上50％未満
- E：ゲル分率が30％未満

請求の範囲

[請求項1] アリロキシ基と水酸基とを有する化合物（a）の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させて、変性塩素化ポリオレフィンを得る工程を含む、変性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物の製造方法。

[請求項2] 前記アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）が、下記一般式（I）

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して炭素数2又は3の分岐していてもよいアルキレン基を示し、 m 、 n はそれぞれ独立して0～50の実数で、かつ、 m と n の和は1以上である実数を示し、ブロック構造でもランダム構造であってもよい。）

で表される化合物である、請求項1記載の方法。

[請求項3] 前記アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）が、酸無水物基を有する塩素化ポリオレフィン（d）と前記一般式（I）で表わされるアリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）を付加反応させて得られる、請求項1又は2に記載の方法。

[請求項4] 前記アリロキシ基と水酸基を有する化合物（a）が、アリロキシエタノールである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

[請求項5] アリロキシ基と水酸基とを有する化合物（a）の共存下で、アリロキシ基を有する塩素化ポリオレフィン（b）、及び、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸及びスチレンから選ばれる1種以上の化合物（c）を含む重合性モノマーを共重合させて得られる、変

性塩素化ポリオレフィンを含有するポリマー組成物。

[請求項6] 請求項5に記載のポリマー組成物と、水酸基との反応性を有する架橋剤とを含む、硬化性組成物。

[請求項7] 請求項5に記載のポリマー組成物を含む、塗料組成物。

[請求項8] 水酸基との反応性を有する架橋剤をさらに含む、請求項7に記載の塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F290/12 (2006.01) i, C08F8/14 (2006.01) i, C09D123/28 (2006.01) i, C09D125/08 (2006.01) i, C09D129/00 (2006.01) i, C09D133/02 (2006.01) i, C09D133/04 (2006.01) i, C09D151/00 (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)

Int.Cl. C08F290/12, C08F8/14, C09D123/28, C09D125/08, C09D129/00, C09D133/02, C09D133/04, C09D151/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X Y	JP 6-199918 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 19 July 1994, claims, paragraphs [0035], [0042]-[0045], examples (Family: none)	1, 5-8 1, 5-8
Y	JP 8-59757 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 05 March 1996, paragraph [0011] (Family: none)	1, 5-8
A	JP 4-161334 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 04 June 1992, page 4, lower right column & US 5234524 A, column 5 & EP 484053 A1	1-8



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
08.05.2018

Date of mailing of the international search report
15.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-96136 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 02 June 1984, claims, page 3, lower left column to lower right column (Family: none)	6, 8
A	JP 2015-59182 A (SHINNAKAMURA KAGAKU KOGYO KK) 30 March 2015, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2015-3991 A (TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD.) 08 January 2015, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-309161 A (TOYO KASEI KOGYO COMPANY) 23 October 2002, entire text & US 2004/0147684 A1, whole document & WO 2002/083772 A1 & EP 1394195 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/12(2006.01)i, C08F8/14(2006.01)i, C09D123/28(2006.01)i, C09D125/08(2006.01)i, C09D129/00(2006.01)i, C09D133/02(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i, C09D151/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08F290/12, C08F8/14, C09D123/28, C09D125/08, C09D129/00, C09D133/02, C09D133/04, C09D151/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X	JP 6-199918 A (日本製紙株式会社) 1994. 07. 19, 特許請求の範囲、	1, 5-8
Y	【0035】、【0042】-【0045】、実施例 (ファミリーなし)	1, 5-8
Y	JP 8-59757 A (関西ペイント株式会社) 1996. 03. 05, 【0011】 (ファミリーなし)	1, 5-8
A	JP 4-161334 A (三菱油化株式会社) 1992. 06. 04, 4 頁右下欄 & US 5234524 A, column 5 & EP 484053 A1	1-8

☒ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

08. 05. 2018

国際調査報告の発送日

15. 05. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 59-96136 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1984.06.02, 特許請求の範囲、3 頁左下欄一同右下欄 (ファミリーなし)	6, 8
A	JP 2015-59182 A (新中村化学工業株式会社) 2015.03.30, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-3991 A (東レ・ファインケミカル株式会社) 2015.01.08, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-309161 A (東洋化成工業株式会社) 2002.10.23, 全文 & US 2004/0147684 A1, whole document & WO 2002/083772 A1 & EP 1394195 A1	1-8