

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6096737号  
(P6096737)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 F 8/46 (2006. 01)</b>	C O 8 F 8/46
<b>C O 8 F 8/50 (2006. 01)</b>	C O 8 F 8/50
<b>C O 8 L 23/26 (2006. 01)</b>	C O 8 L 23/26

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-211461 (P2014-211461)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成26年10月16日 (2014. 10. 16)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-108128 (P2015-108128A)		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
(43) 公開日	平成27年6月11日 (2015. 6. 11)	(72) 発明者	中田 陽介
審査請求日	平成27年10月2日 (2015. 10. 2)		京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
(31) 優先権主張番号	特願2013-222166 (P2013-222166)		洋化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成25年10月25日 (2013. 10. 25)	(72) 発明者	村田 和隆
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
			洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	樋口 晋太郎
			京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
			洋化成工業株式会社内
		審査官	久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリオレフィンの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量 3 0 , 0 0 0 ~ 4 0 0 , 0 0 0 のポリオレフィン ( A 0 ) を酸素濃度 1 5 ~ 5 0 0 p p m の条件下で熱減成して得られる数平均分子量 8 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 、炭素数 1 , 0 0 0 個当たり 0 . 1 ~ 2 0 個の二重結合を有するポリオレフィン ( A ) と、アクリル酸、マレイン酸 ( 無水物 ) およびイタコン酸 ( 無水物 ) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の不飽和 ( ポリ ) カルボン酸 ( 無水物 ) ( B ) とを不活性気体雰囲気下でラジカル開始剤 ( D ) の存在下で反応させてなる変性ポリオレフィン ( X ) の製造法。

【請求項 2】

( A ) と ( B ) の重量比 [ ( A ) / ( B ) ] が、 8 0 / 2 0 ~ 9 9 / 1 である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の製造法で得られる変性ポリオレフィン ( X ) を含有してなる樹脂改質剤 ( K ) の製造法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の製造法で得られる樹脂改質剤 ( K ) とポリオレフィン樹脂 ( E ) を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物の製造法。

【請求項 5】

( K ) と ( E ) の重量比 [ ( K ) / ( E ) ] が、 1 0 / 9 0 ~ 4 0 / 6 0 である請求項 4 記載の組成物の製造法。

## 【請求項 6】

請求項 4 または 5 記載の製造法で得られる組成物を成形してなる成形品の製造法。

## 【請求項 7】

請求項 6 記載の製造法で得られる成形品に塗装および／または印刷を施してなる成形物品の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は変性ポリレフィンの製造法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

変性ポリオレフィンとは、樹脂の表面改質剤、分散剤および相溶化剤などとして幅広く用いられており、その製造方法としては、オレフィンモノマーの重合により得られる低分子量ポリレフィンまたはオレフィンモノマーの重合により得られる高分子量ポリオレフィンを熱減成して得られる低分子量ポリオレフィンに、ラジカル開始剤の存在下、不飽和カルボン酸をグラフト重合させる方法（例えば、特許文献 1 参照）、高分子量ポリオレフィンにラジカル開始剤の存在下、不飽和カルボン酸を加え、高分子量ポリオレフィンの熱減成と不飽和カルボン酸のポリオレフィンへのグラフト重合を同時に行わせる方法（例えば、特許文献 2 参照）が知られている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2005 - 194507 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 287401 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、上記の変性ポリオレフィンの製造法は、ポリオレフィン鎖中のラジカル開始剤での水素引き抜き反応による不飽和カルボン酸のグラフト重合であるが、効率よく不飽和カルボン酸をグラフトさせるためにはポリオレフィン鎖中の二重結合数が多いことが望ましい。また、変性ポリオレフィンの色数は小さいことが望ましいが、熱減成して得られる低分子量ポリオレフィンは酸化劣化により着色するため、低分子量ポリオレフィンの色相を改善することが求められていた。

30

本発明の目的は、不飽和（ポリ）カルボン酸のグラフト量を向上させ、また、色相を改善した変性ポリオレフィンを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、数平均分子量 30,000 ~ 400,000 のポリオレフィン（A0）を酸素濃度 15 ~ 500 ppm の条件下で熱減成して得られる数平均分子量 800 ~ 50,000、炭素数 1,000 個当たり 0.1 ~ 20 個の二重結合を有するポリオレフィン（A）と、不飽和（ポリ）カルボン酸（無水物）（B）とを不活性気体雰囲気下でラジカル開始剤（D）の存在下で反応させてなる変性ポリオレフィン（X）の製造法；該（X）を含有してなる樹脂改質剤（K）である。

40

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明の変性ポリオレフィンの製造法、該製造法で製造される変性ポリオレフィンを含有してなる樹脂改質剤、該樹脂改質剤を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物を成形してなる成形品は以下の効果を奏する。

50

(1) 該製造法で製造される変性ポリオレフィン是不飽和(ポリ)カルボン酸のグラフト量が多く、変性ポリオレフィンを含有してなる樹脂改質剤は、ポリオレフィン樹脂を含有する成形品に、優れた改質効果(とくに水に対する濡れ性)と機械的強度を付与する。

(2) 該樹脂改質剤は、色相に優れる。

ここにおいてグラフト量とは、変性ポリオレフィン(X)の酸価を意味する。該酸価は後述の方法で求められる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

[ポリオレフィン(A0)]

本発明におけるポリオレフィン(A0)には、オレフィンの1種または2種以上の(共)重合体、並びにオレフィンの1種または2種以上と他の単量体の1種または2種以上との共重合体が含まれる。

10

上記オレフィンには、炭素数(以下、Cと略記)2~30のアルケン、例えばエチレン、プロピレン、1-および2-ブテン、およびイソブテン、並びにC5~30の-オレフィン(1-ヘキセン、1-デセン、1-ドデセン等)；他の単量体には、オレフィンとの共重合性を有するC4~30の不飽和単量体、例えば、酢酸ビニルが含まれる。

【0008】

(A0)の具体例には、エチレン単位含有(プロピレン単位非含有)(共)重合体、例えば高、中および低密度ポリエチレン、およびエチレンとC4~30の不飽和単量体[ブテン(1-ブテン等)、C5~30の-オレフィン(1-ヘキセン、1-ドデセン等)、酢酸ビニル等]との共重合体(重量比はポリオレフィン樹脂組成物の成形性および(A)の分子末端および/または分子鎖中の二重結合量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)等；プロピレン単位含有(エチレン単位非含有)(共)重合体、例えばポリプロピレン、プロピレンとC4~30の不飽和単量体(前記に同じ)との共重合体(重量比は前記に同じ)；エチレン/プロピレン共重合体(重量比はポリオレフィン樹脂組成物の成形性および(A)の分子末端および/または分子鎖中の二重結合量の観点から、好ましくは0.5/99.5~30/70、さらに好ましくは2/98~20/80)；C4以上のオレフィンの(共)重合体、例えばポリブテンが含まれる。

20

これらのうち、後述のポリオレフィン(A)および後述する不飽和(ポリ)カルボン酸(無水物)(B)との重合性の観点から好ましいのはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、プロピレン/C4~30の不飽和単量体共重合体、さらに好ましいのはエチレン/プロピレン共重合体、プロピレン/C4~30の不飽和単量体共重合体である。

30

【0009】

(A0)の数平均分子量[以下、Mnと略記。測定は後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による。以下同じ。]は、30,000~400,000、好ましくは50,000~200,000である。該Mnが30,000未満であると後述の成形品の機械的強度が劣り、Mnが400,000超では後述するポリオレフィン(A)の生産性に劣る。

40

【0010】

本発明におけるGPCによるMnの測定条件は以下のとおりである。

装置 : 高温ゲルパーミエーションクロマトグラフ

[「Alliance GPC V2000」、  
Waters(株)製]

検出装置 : 屈折率検出器

溶媒 : オルトジクロロベンゼン

基準物質 : ポリスチレン

サンプル濃度 : 3mg/ml

カラム固定相 : PLgel 10μm、MIXED-B 2本直列

50

## [ ポリマーラボラトリーズ (株) 製 ]

カラム温度 : 135

## 【 0011 】

## [ ポリオレフィン (A) ]

本発明におけるポリオレフィン (A) は、前記ポリオレフィン (A0) を熱的減成法 (以下において熱減成法ということがあり、例えば特公昭43-9368号公報、特公昭44-29742号公報に記載の製造方法) により熱減成して得られる。

また、(A) は、後述の不飽和 (ポリ) カルボン酸 (無水物) (B) との共重合性の観点から分子末端および / または分子鎖中に二重結合を有する。

(A) の炭素1, 000個 (炭素数1, 000個ともいう) 当たりの該分子末端および / または分子鎖中の二重結合数は、0.1 ~ 20個、好ましくは0.3 ~ 18個、さらに好ましくは0.5 ~ 15個である。該二重結合数が0.1個未満であると後述の (B) との共重合性が劣り、20個を超えると後述の変性ポリオレフィン (X) の生産性が劣る。

ここにおいて、該二重結合数は、(A) の<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、(A) の4.5 ~ 6 ppmにおける二重結合由来の積分値および (A) 由来の積分値から、(A) の二重結合数と (A) の炭素数の相対値を求め、(A) の炭素1, 000個当たりの該分子末端および / 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数は該方法に従った。

## 【 0012 】

熱減成法には、前記ポリオレフィン (A0) を (1) 有機過酸化物不存在下、通常300 ~ 450 で0.5 ~ 10時間、熱減成する方法、および (2) 有機過酸化物 [例えば2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン] 存在下、通常180 ~ 300 で0.5 ~ 10時間、熱減成する方法等が含まれる。

これらのうち得られる (A) と (B) との共重合性の観点から好ましいのは、分子末端および / または分子鎖中の二重結合数のより多いものが得やすい (1) の方法である。

## 【 0013 】

本発明において (A0) の熱減成は酸素濃度15 ~ 500 ppm、好ましくは25 ~ 400 ppm、さらに好ましくは50 ~ 300 ppmの条件下で行われる。該酸素濃度が15 ppm未満は工業的に困難であり、500 ppmを超えるとポリオレフィン (A) の色相が悪く、該 (A) の二重結合数が小となる。

なお、熱減成前および熱減成中に反応容器に工業用窒素 (例えば純度99.999%) が通気されるが、上記酸素濃度は反応容器の気相の酸素濃度を酸素濃度計を用いて測定できる。

## 【 0014 】

(A) の色相は工業的な観点および変性ポリオレフィン (X) の色相の観点から、ハーゼン単位色数で好ましくは0 ~ 400、さらに好ましくは10 ~ 350、とくに好ましくは20 ~ 300である。

なお、ハーゼン単位色数は後述の方法で測定を行った。

## 【 0015 】

## [ 不飽和 (ポリ) カルボン酸 (無水物) (B) ]

本発明における不飽和 (ポリ) カルボン酸 (無水物) (B) は、重合性不飽和基を1個有するC3 ~ 30の (ポリ) カルボン酸 (無水物) である。なお、本発明において不飽和 (ポリ) カルボン酸 (無水物) は、不飽和モノカルボン酸、不飽和ポリカルボン酸および / または不飽和ポリカルボン酸無水物を意味する。

該 (B) のうち、不飽和モノカルボン酸としては、脂肪族 (C3 ~ 24、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸)、脂環含有 (C6 ~ 24、例えばシクロヘキセンカルボン酸) ; 不飽和ポリ (2 ~ 3またはそれ以上) カルボン酸 (無水物) としては、不飽和ジカルボン酸 (無水物) [脂肪族ジカルボン酸 (無水物) (C4 ~ 24、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、

10

20

30

40

50

メサコン酸、およびこれらの無水物)、脂環含有ジカルボン酸(無水物)(C 8 ~ 2 4、例えばシクロヘキセンジカルボン酸、シクロヘプテンジカルボン酸、ビスシクロヘプテンジカルボン酸、メチルテトラヒドロフタル酸、およびこれらの無水物)等]等が挙げられる。(B)は1種単独でも、2種併用してもいずれでもよい。

これらのうち、ポリオレフィン(A)との重合性、および後述の樹脂改質剤(K)の改質効果の観点から好ましいのは不飽和ジカルボン酸無水物、さらに好ましいのは無水マレイン酸である。

【0016】

[ラジカル開始剤(D)]

本発明における変性ポリオレフィン(X)は、前記(A)および(B)をラジカル開始剤(D)の存在下で共重合させることにより得られる。

10

(D)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、アゾビスイソバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等]、過酸化物[単官能(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、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等]]等が挙げられる。

これらのうち(A)、(B)の重合性の観点、すなわち後述する、(A)を幹、(B)を枝とするグラフト共重合体の形成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単官能過酸化物、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、ジクミルパーオキシドである。

20

【0017】

(D)の使用量は、反応性および副反応抑制の観点から、(A)、(B)の合計重量、に基づいて好ましくは0.05~10%、さらに好ましくは0.2~5%、とくに好ましくは0.5~3%である。

【0018】

[変性ポリオレフィン(X)の製造方法]

本発明の変性ポリオレフィン(X)の具体的な製造方法には、以下の[1]、[2]の方法が含まれる。

30

[1](A)および(B)を適当な有機溶媒[C 3 ~ 1 8、例えば炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ハロゲン化炭化水素(ジ-、トリ-、およびテトラクロロエタン、ジクロロブタン等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジ-t-ブチルケトン等)、エーテル(エチル-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-t-ブチルエーテル、ジオキサン等)]に懸濁あるいは溶解させ、不活性気体雰囲気下、これに(D)[もしくは(D)を適当な有機溶媒(上記に同じ)に溶解させた溶液]、および必要により後述の連鎖移動剤(t)、重合禁止剤(f)を加えて加熱攪拌する方法(溶液法)；

[2](A)、(B)、(D)、および必要により(t)、(f)を予め混合し、不活性気体雰囲気下、押出機、パンバリーミキサー、ニーダ等を用いて熔融混練する方法(熔融法)。

40

ここにおいて不活性気体雰囲気下とは、不活性気体(例えば工業用窒素、工業用アルゴン。好ましくは工業用窒素)で置換および/または該不活性気体を通気して、反応を行うことを意味する。

不活性気体の純度は、(X)の色相の観点から好ましくは99.99%以上、さらに好ましくは99.999%以上である。

【0019】

溶液法での反応温度は、(A)が有機溶媒に溶解する温度であればよく、(A)、(B)の反応性の観点から好ましくは50~220、さらに好ましくは110~210、とくに好ましくは120~180である。

50

## 【 0 0 2 0 】

また、溶融法での反応温度は、(A)が溶融する温度であればよく、(A)、(B)の反応性および反応生成物の分解温度の観点から好ましくは120～260、さらに好ましくは130～240である。

## 【 0 0 2 1 】

前記連鎖移動剤(t)としては、例えば炭化水素[C6～24、例えば不飽和脂肪族炭化水素(1-ブテン、2-ブテン、1-および2-ペンテン、1-ヘキセン等)]；アルコール(C1～24、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-ブタノール、アリルアルコール)；チオール(C1～24、例えばエチルチオール、プロピオチオール、1-および2-ブチルチオール、1-オクチルチオール)；ケトン(C3～24、例えばアセトン、メチルエチルケトン)；アルデヒド(C2～18、例えば2-メチル-2-プロピルアルデヒド、1-および2-ブチルアルデヒド、1-ペンチルアルデヒド)；フェノール(C6～36、例えばフェノール、o-、m-およびp-クレゾール)；アミン(C3～24、例えばジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジフェニルアミン)；ジスルフィド(C2～24、例えばジエチルジスルフィド、ジ-1-プロピルジスルフィド)が挙げられる。

(t)の使用量は、(A)、(B)の合計重量に基づいて通常30%以下、(A)、(B)の重合性の観点から好ましくは0.1～20%である。

## 【 0 0 2 2 】

前記重合禁止剤(f)としては、カテコール(C6～36、例えば2-メチル-2-プロピルカテコール)、キノン(C6～24、例えばp-ベンゾキノン)、ヒドラジン(C2～36、例えば1,3,5-トリフェニルヒドラジン)、ニトロ化合物(C3～24、例えばニトロベンゼン)、安定化ラジカル[C5～36、例えば1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル(DPPH)、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシド(TEMPO)]が挙げられる。

(f)の使用量は、(A)、(B)の合計重量に基づいて通常5%以下、(A)、(B)の安定性および重合性の観点から好ましくは0.01～0.5%である。

## 【 0 0 2 3 】

## [ 変性ポリオレフィン(X) ]

本発明における変性ポリオレフィン(X)は、前記ポリオレフィン(A)および不飽和(ポリ)カルボン酸(無水物)(B)を構成単位としてなる。

## 【 0 0 2 4 】

(X)中の(A)と(B)の重量比[(A)/(B)]は、成形品の機械的強度および濡れ性の観点から好ましくは80/20～99/1、さらに好ましくは15/85～98/2である。

## 【 0 0 2 5 】

また、共重合体(X)の形態には次のものが含まれる。

[ 1 ] (A)を幹、(B)を枝とするグラフト共重合体。

[ 2 ] (A)および(B)のランダム共重合体。

上記[ 1 ]の形態は、(D)、好ましくは過酸化物の存在下、(A)および(B)を加熱溶融、もしくは適当な有機溶媒に懸濁もしくは溶解させ、さらに必要により前記の連鎖移動剤(t)、重合禁止剤(f)を加えて加熱撹拌することにより形成させることができる。

上記[ 2 ]の形態は、(D)、好ましくはアゾ化合物存在下、(A)および(B)を加熱溶融、もしくは適当な有機溶媒に懸濁もしくは溶解させ、さらに必要により後述の連鎖移動剤(t)、重合禁止剤(f)を加えて加熱撹拌することにより形成させることができる。

[ 1 ]、[ 2 ]の形態のうち[ 1 ]の形態が、後述する成形品に濡れ性を付与する観点から好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

変性ポリオレフィン (X) の Mn は、後述する成形品 (以下単に成形品ということがある) の機械物性および成形性の観点から好ましくは 1,000 ~ 70,000、さらに好ましくは 1,500 ~ 60,000、とくに好ましくは 2,000 ~ 50,000 である。

【0027】

(X) の酸価は、成形品の濡れ性および (X) と後述するポリオレフィン樹脂 (E) との相溶性の観点から、好ましくは 1 ~ 100 mg KOH / g (以下数値のみを示す)、さらに好ましくは 3 ~ 80 である。ここにおける酸価は JIS K0070 に準じて測定される値である。

また、(X) の色相は、工業的な観点および樹脂改質剤 (K)、該 (K) を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物の色相の観点から、ガードナー色数で好ましくは 0 ~ 12、さらに好ましくは 1 ~ 10、とくに好ましくは 2 ~ 9 である。

なお、ガードナー色数は後述の方法で測定を行った。

【0028】

[樹脂改質剤 (K)]

本発明の樹脂改質剤 (K) は、前記変性ポリオレフィン (X) を含有してなる。樹脂改質剤 (K) は、後述するポリオレフィン樹脂 (E) 用の樹脂改質剤として用いられる。

【0029】

[ポリオレフィン樹脂組成物]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、前記樹脂改質剤 (K) とポリオレフィン樹脂 (E) を含有してなる。

(E) には、前記 (A) の製造方法として例示した重合法、または高分子量ポリオレフィン (好ましくは Mn 80,000 ~ 400,000) の減成 (熱的、化学的および機械的減成) 法で得られるものが含まれ、例えば、前記例示のエチレン単位含有 (プロピレン単位非含有) (共) 重合体、プロピレン単位含有 (エチレン単位非含有) (共) 重合体、エチレン / プロピレン共重合体および C4 以上のオレフィンの (共) 重合体等が含まれる。

【0030】

(E) と (K) の組合せとしては、(E) の構成単位と (K) を構成するポリオレフィン (A) の構成単位が同じか類似している場合が (E) と (K) との相溶性の観点から好ましい。例えば、(E) がプロピレン単位含有 (エチレン単位非含有) (共) 重合体である場合は、(K) を構成する (A) もプロピレン単位含有 (エチレン単位非含有) (共) 重合体である場合が好ましい。

【0031】

(E) の Mn は、後述する本発明の成形品の機械的強度および前記樹脂改質剤 (K) との相溶性の観点から好ましくは 10,000 ~ 500,000、さらに好ましくは 20,000 ~ 400,000 である。

【0032】

[ポリオレフィン樹脂組成物]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、必要により本発明の効果を阻害しない範囲でさらに、着色剤 (F1)、補強剤 (F2)、艶消剤 (F3)、帯電防止剤 (F4)、分散剤 (F5)、難燃剤 (F6)、発泡剤 (F7)、酸化防止剤 (F8)、紫外線吸収剤 (F9) および可塑剤 (F10) からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の添加剤 (F) を含有させることができる。

【0033】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物中の (F) の合計使用量は、ポリオレフィン樹脂組成物の全重量に基づいて、通常 30 % 以下、(F) の機能発現および工業上の観点から好ましくは 1 ~ 10 % である。

ポリオレフィン樹脂組成物の全重量に基づく各添加剤 (F) の使用量は、(F1) は通常 10 % 以下、好ましくは 1 ~ 5 % ; (F2) は通常 15 % 以下、好ましくは 3 ~ 10 %

10

20

30

40

50

；（Ｆ３）は通常２０％以下、好ましくは１～１０％；（Ｆ４）は通常１０％以下、好ましくは１～５％；（Ｆ５）は通常２０％以下、好ましくは０～１５％、特に好ましくは０～１０％；（Ｆ６）は通常１５％以下、好ましくは３～１０％；（Ｆ７）は通常１～２０％以下、好ましくは５～１５％；（Ｆ８）は通常３％以下、好ましくは０．０１～１％；（Ｆ９）は通常３％以下、好ましくは０．０１～１％；（Ｆ１０）は通常２０％以下、好ましくは５～１５％である。

（Ｆ１）～（Ｆ１０）の間で添加剤が同一で重複する場合は、それぞれの添加剤が該当する添加効果を奏する量を他の添加剤としての効果に関わりなく使用するのではなく、他の添加剤としての効果も同時に得られることをも考慮し、使用目的に応じて使用量を調整するものとする。

10

#### 【００３４】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法としては、

（１）前記（Ｅ）、（Ｋ）および必要により（Ｆ）を一括混合してポリオレフィン樹脂組成物とする方法（一括法）；

（２）（Ｅ）の一部、（Ｋ）の全量、および必要により（Ｆ）の一部もしくは全量を混合して高濃度の（Ｋ）を含有するマスターバッチポリオレフィン樹脂組成物を一旦作成し、その後残りの（Ｅ）および必要により（Ｆ）の残りを加えて混合してポリオレフィン樹脂組成物とする方法（マスターバッチ法）が含まれる。

（Ｋ）の混合効率の観点から好ましいのは（２）の方法である。

#### 【００３５】

20

本発明のポリオレフィン樹脂組成物中の（Ｋ）と（Ｅ）の重量比〔（Ｋ）／（Ｅ）〕は、後述する成形品の改質性および機械的強度の観点から好ましくは１０／９０～４０／６０、さらに好ましくは１５／８５～３５／６５である。

#### 【００３６】

前記のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法における具体的な混合方法としては、

（ｉ）混合する各成分を、例えば粉体混合機〔「ヘンシエルミキサー」〔商品名「ヘンシエルミキサーＦＭ１５０Ｌ／Ｂ」、三井鉱山（株）、社名変更後は日本コークス工業（株）製〕、「ナウターミキサー」〔商品名「ナウターミキサーＤＢＸ３０００ＲＸ」、ホソカワミクロン（株）製〕、「バンバリーミキサー」〔商品名「ＭＩＸＴＲＯＮ ＢＢ－１６ＭＩＸＥＲ」、神戸製鋼（株）製〕等〕で混合した後、熔融混練装置〔バッチ混練機、連続混練機（単軸混練機、二軸混練機等）等〕を使用して通常１２０～２２０℃で２～３０分間混練する方法；

30

（ｉｉ）混合する各成分をあらかじめ粉体混合することなく、上記と同様の熔融混練装置を使用して同様の条件で直接混練する方法が挙げられる。

これらの方法のうち混合効率の観点から（ｉ）の方法が好ましい。

#### 【００３７】

〔成形品および成形物品〕

本発明の成形品は、前記ポリオレフィン樹脂組成物を成形してなる。

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、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、目的に応じて単層成形、多層成形あるいは発泡成形等の手段も取り入れた任意の方法で成形できる。成形品の形態としては、板状、シート状、フィルム、繊維（不織布等も含む）等が挙げられる。

40

本発明の成形品は、前記カルボキシル基等を有する樹脂改質剤（Ｋ）を含有することから、極性の比較的高い塗料、インキ等との親和性にも優れる。

#### 【００３８】

本発明の成形品は、優れた機械的強度を有すると共に、良好な塗装性および印刷性を有し、成形品に塗装および／または印刷を施すことにより成形物品が得られる。

該成形品を塗装する方法としては、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗り等が挙げられるが、これらに限定

50



されるものではない。

塗料としては、例えば、ポリエステルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料が挙げられ、これらのいわゆる極性の比較的高い塗料でも、また極性の低い塗料（オレフィン系等）でも使用することができる。

塗装膜厚（乾燥膜厚）は、目的に応じて適宜選択することができるが通常10～50 μmである。

【0039】

また、該成形品または成形品に塗装を施した上にさらに印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法であればいずれも用いることができ、例えばグラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、パッド印刷、ドライオフセット印刷およびオフセット印刷等が挙げられる。

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、例えばグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、パッドインキ、ドライオフセットインキおよびオフセットインキが使用できる。

【実施例】

【0040】

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、モル%以外の%は重量%を表す。

【0041】

[ポリオレフィン(A)]

製造例1

反応容器に、プロピレン98モル%およびエチレン2モル%を構成単位とするポリオレフィン(A0-1)[商品名「サンアロマーPZA20A」、サンアロマー(株)製、Mn100,000、以下同じ。]100部を仕込み、気相部分に工業用窒素(純度99.999%)を通気しながら、マントルヒーターにて加熱溶解し、攪拌しながら360で70分間熱減成を行い、ポリオレフィン(A-1)を得た。このとき気相酸素濃度計を用いて、気相中の酸素濃度の計測を行ったところ、100ppmであった。(A-1)は、炭素1,000個当たりの分子末端および/または分子鎖中の二重結合数は8.4個、Mnは3,000、ハーゼン単位色数は100であった。

【0042】

製造例2～9、比較製造例1～3

製造例1において、表1に従って熱減成を行った以外は、製造例1と同様に行い、ポリオレフィン(A-2)～(A-9)、(RA-1)～(RA-3)を得られ、後述の評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

【0043】

<評価方法>

1.ハーゼン単位色数

JIS K0071-1に準拠して測定した。

【0044】

【表 1】

	製造例										比較製造例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3
ポリオレフィン (A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9		RA-1	RA-2	RA-3
ポリオレフィン (A0) (部)	100		100	100	100						100	100	100
						100							
		100				100							
							100	100	100				
熱減成条件	温度 (°C)	360	360	360	360	360	360	360	360		360	360	360
	時間 (分)	70	100	40	20	70	80	40	30		70	120	8
	酸素濃度 (ppm)	100	250	50	20	450	400	300	50		1400	100	100
(A)の性状	炭素1,000個当たりの分子末端および/または分子鎖中の二重結合数 (個)	8.4	20	2.1	0.4	7.8	8.3	2.0	1.4		4.0	4.2	0.06
	ハーゼン単位色数	100	200	80	70	150	180	160	70		500	150	60
	Mn	3,000	1,200	15,000	45,000	2,800	2,500	16,000	30,000		2,800	600	80,000
備考：使用原料													
A0-1：プロピレン98モル%およびエチレン2モル%を構成単位とするポリオレフィン 商品名「サンアロマーPZA-20A」、サンアロマー (株) 製、Mn100,000													
A0-2：プロピレン80モル%、1-ブテン20モル%を構成単位とするポリオレフィン 商品名「タフマーXM-5080」、三井化学 (株) 製、Mn90,000													
A0-3：プロピレン、エチレンを構成単位とするメタロセン触媒を使用したポリオレフィン 商品名「バーシファイ3000」、ダウケミカル (株) 製、Mn120,000													
A0-4：プロピレン、エチレンを構成単位とするメタロセン触媒を使用したポリオレフィン 商品名「ウインテックWFX6」、日本ポリプロ (株) 製、Mn150,000													

## 〔樹脂改質剤〕

## 実施例 1

反応容器に（A - 1）100部を仕込み、工業用窒素（純度99.999%）通気下、180℃まで加熱昇温して均一に熔融させた。ここに無水マレイン酸（B - 1）10部を仕込み溶解させた後、ジクミルパーオキシド〔商品名「パークミルD」、日油（株）製〕（D - 1）2部をキシレン4部に溶解させた溶液を10分間で滴下し、180℃で3時間撹拌を続けた。その後、減圧下（1.5kPa、以下同じ。）でキシレンおよび未反応の無水マレイン酸を留去して、変性ポリオレフィン（X - 1）を含有してなる樹脂改質剤（K - 1）を得た。（X - 1）は、酸価は53、ガードナー色数は8、Mnは4,000であった。

10

## 【0046】

## 実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 3

実施例 1 において、表 2 に従って、各使用原料を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、樹脂改質剤（K - 2）~（K - 12）、（RK - 1）~（RK - 3）を得られ、後述の評価方法に従って評価した。結果を表 2 に示す。

## 【0047】

## &lt; 評価方法 &gt;

## 1. ガードナー色数

JIS K 0071 - 2 に準拠して測定を行った。

## 【0048】

20

【表 2】

	実施例												比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
樹脂改質剤	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10	K-11	K-12	RK-1	RK-2	RK-3
使用原料(部)	(A-1)	100				100	100	100							
	(A-2)		100												
	(A-3)			100											
	(A-4)				100										
	(A-5)								100						
	(A-6)									100		10			
	(A-7)										100				
	(A-8)														
	(A-9)											90			
	(RA-1)												100		
	(RA-2)													100	
	(RA-3)														100
変性ポリオレフィン	(B-1)	10	15	5	2	8		10	2	5	5	5	10	10	10
	(B-2)					4									
	(B-3)						3								
	(D-1)	2	3	2	1	2	1						2	2	2
	(D-2)							1							
	(D-3)								1	1	1	1			
変性ポリオレフィンの性状	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	RX-1	RX-2	RX-3
	53	73	26	10	42	33	22	51	11	26	26	26	15	54	5
	8	10	5	5	9	7	7	8	7	8	8	7	13	10	7
	4000	1400	25000	58000	3800	4200	3900	3600	32000	4500	24000	28000	3500	700	85000
備考: 使用原料															
B-1: 無水マレイン酸															
B-2: イタコン酸															
B-3: アクリル酸															
D-1: ジクミルバーオキシド															
D-2: 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) [商品名「V-40」、和光純薬工業(株)製]															
D-3: ジ-tert-ブチルパーオキシド															

## 〔樹脂組成物、成形品〕

実施例 13 ~ 26、比較例 4 ~ 11

(K - 1) ~ (K - 12)、(RK - 1) ~ (RK - 3)、前記熱減成物ポリオレフィン(A - 1)、市販のポリプロピレン(E - 1)〔商品名「サンアロマー PL500A」、サンアロマー(株)製、Mn300,000〕、市販のポリエチレン(E - 2)〔商品名「ノバテック HJ490」、日本ポリエチレン(株)製、Mn300,000〕および市販のエチレン/プロピレン共重合体(E - 3)〔商品名「サンアロマー PB222A」、サンアロマー(株)製、Mn350,000〕を、表3の配合組成(部)に従って、それぞれヘンシエルミキサー〔商品名「ヘンシエルミキサー FM150L/B」、三井鉱山(株)、社名変更後は日本コークス工業(株)製〕で3分間ブレンドした後、ベント付き2軸押出機にて、180、100rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。

10

各樹脂組成物について射出成形機〔商品名「PS40E5ASE」、日精樹脂工業(株)〕を用い、シリンダー温度240、金型温度60で成形して所定の試験片を作成後、後述の評価方法に従って評価した。結果を表3に示す。

## 【0050】

## &lt;評価方法&gt;

## 1. 耐衝撃性(単位: J/m)

アイゾット衝撃値をASTM D256に準拠して測定した。

## 2. 引張弾性率(単位: MPa)

JIS K7161に準拠して測定した。

20

## 3. 濡れ性(単位: mN/m)

濡れ張力をJIS K6768に準拠して測定した。濡れ張力が大であるほど濡れ性が良好であることを示す。

## 【0051】

【表 3】

	実施例												比較例										
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合組成（部）	K-1	20																100					
	K-2		20						10														
	K-3			20																			
	K-4				20					40													
	K-5					20																	
	K-6						20																
	K-7							20															
	K-8								20														
	K-9											20											
	K-10												20										
	K-11													20									
	K-12														20								
RK-1																		20					
RK-2																			20				
RK-3																				20			
A-1																					20		
E-1	80	80	80	80			80		90	60	80		80		100			80	80	80	80		
E-2					80	80						80				100							
E-3								80						80			100						
評価結果	耐衝撃性 (J/m)	33	32	33	33	16	16	33	56	33	32	34	16	34	57	34	18	58	20	32	29	30	33
	引張弾性率 (MPa)	1200	1200	1250	1250	850	850	1200	900	1250	1100	1300	850	1250	900	1300	900	950	400	1100	850	1000	1200
	濡れ性 (mN/m)	35	36	33	32	34	34	33	35	34	34	32	33	33	33	30	30	30	38	32	33	30	30

配合組成 (部)

評価結果

表 2 の結果から、本発明の変性ポリオレフィンの製造法で得られるポリオレフィン ( X ) は、比較のものに比べ、( ポリ ) カルボン酸のグラフト量が多く、かつガードナー色数が小であり色相が優れていることがわかる。

また、表 3 の結果から、変性ポリオレフィンを ( X ) 含有してなる改質剤 ( K ) を含有するポリオレフィン樹脂組成物の成形品は比較のものに比べ機械的強度および濡れ性がいずれも優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 3 】

本発明の変性ポリオレフィンの製造法で得られる変性ポリオレフィンを含有してなる樹脂改質剤 ( K ) は、成形品の機械的強度を低下させることなく水に対する濡れ性を付与することに優れ、該樹脂改質剤 ( K ) を含有するポリオレフィン樹脂組成物を成形してなる成形品は、濡れ性と機械的強度とのバランスに優れることから、電気・電子機器用、包装材料用、搬送材用、生活資材用および建材用等の幅広い分野に好適に適用することができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-106256(JP,A)  
特開2015-117362(JP,A)  
特開平03-091547(JP,A)  
特公昭43-009368(JP,B1)  
特開2006-282833(JP,A)  
特表平10-505371(JP,A)  
特開昭60-079008(JP,A)  
特開平03-062804(JP,A)  
特開平07-206946(JP,A)  
特開平10-036451(JP,A)  
特開平07-224182(JP,A)  
特開2004-217913(JP,A)  
特開昭59-011305(JP,A)  
特表平08-504842(JP,A)  
特開2004-269725(JP,A)  
国際公開第2013/073700(WO,A1)  
国際公開第2013/118841(WO,A1)  
特開2013-237758(JP,A)  
特開2014-040526(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 8/50  
C08F 10/00 - 34/04  
C08L 1/00 - 101/14  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)