(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7631627号
(P7631627)

(45)発行日　令和7年2月18日(2025.2.18)

(24)登録日　令和7年2月7日(2025.2.7)

(51)国際特許分類		FI		
C08L 23/26 (2025.01)		C08L	23/26	
C08F 8/46 (2006.01)		C08F	8/46	
C09D 5/00 (2006.01)		C09D	5/00	D
C09D 7/65 (2018.01)		C09D	7/65	
C09D 11/10 (2014.01)		C09D	11/10	

請求項の数　12　（全18頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-543896(P2024-543896)
(86)(22)出願日　令和6年3月18日(2024.3.18)
(86)国際出願番号　PCT/JP2024/010595
審査請求日　令和6年7月24日(2024.7.24)
(31)優先権主張番号　特願2023-53529(P2023-53529)
(32)優先日　令和5年3月29日(2023.3.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(74)代理人　110002147
弁理士法人酒井国際特許事務所
(72)発明者　朴木 雅智
東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内
(72)発明者　小野 勇
東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内
(72)発明者　渡邊 光
東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内
(72)発明者　竹中 天斗
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　変性ポリオレフィン樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂（Ａ）がα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物により変性されてなる変性物、及び

ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された補外融解開始温度（Ｔｉｍ）が１２０℃以上、かつＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された補外融解終了温度（Ｔｅｍ）と前記補外融解開始温度（Ｔｉｍ）との差（Ｔｅｍ－Ｔｉｍ）が、５～２０℃であり、かつＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された融点が、１４０～２００℃であるポリオレフィン樹脂（Ｂ）がα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物により変性されてなる変性物

を含む樹脂組成物であって、

樹脂（Ｂ）の変性物が、樹脂（Ａ）の変性物の中に分散しており、

樹脂（Ｂ）の変性物の平均粒子径が、０．１～１００μｍである、樹脂組成物。

【請求項２】

α，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物が、マレイン酸無水物を含む、請求項１に記載の樹脂組成物。

【請求項３】
α，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物が、（メタ）アクリル酸エステルを含む、請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項４】
ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された樹脂（Ａ）の融点が、９５℃以上である、請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項５】
樹脂（Ａ）の変性物及び樹脂（Ｂ）の変性物の質量比が、樹脂（Ａ）の変性物：樹脂（Ｂ）の変性物＝５０：５０～９５：５である、請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項６】
樹脂（Ａ）が、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－１－ブテン共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体又はこれらの混合物である、請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項７】
疎水性溶剤をさらに含む、請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項８】
請求項１～７の何れか１項に記載の樹脂組成物を含むプライマー。
【請求項９】
請求項１～７の何れか１項に記載の樹脂組成物を含む接着剤。
【請求項１０】
請求項１～７の何れか１項に記載の樹脂組成物を含む塗料。
【請求項１１】
請求項１～７の何れか１項に記載の樹脂組成物を含むインキ。
【請求項１２】
請求項１～７の何れか１項に記載の樹脂組成物の製造方法であって、
（１）樹脂（Ａ）及び樹脂（Ｂ）を混合物として同時にα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物で変性して前記樹脂組成物を得る工程を含むか、或いは
（２）樹脂（Ａ）をα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物で変性して樹脂（Ａ）の変性物を得る工程、樹脂（Ｂ）をα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物で変性して樹脂（Ｂ）の変性物を得る工程、及び得られた樹脂（Ａ）の変性物と得られた樹脂（Ｂ）の変性物とを混合して前記樹脂組成物を得る工程を含む、樹脂組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体で変性して得られる変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリオレフィン樹脂は、引張強さ、引裂強さ、衝撃強さ等の機械的性質や、耐水性、耐薬品性に優れている上、軽量かつ安価であり、成形し易いといった多くの優れた性質も有していることから、シート、フィルム、成形物等様々な用途に用いられている。しかし、ポリオレフィン樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性基材とは異なり非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が難しい場合がある。
【０００３】
自動車産業においては、ポリオレフィン樹脂に対して難接着性の塗料を接着させるための付着性付与剤（自動車産業では、付着性付与剤を主成分として構成される、基材上に直接塗布される塗料のことを特にプライマー塗料という）等として、高い付着性を有するα

，β－不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された変性ポリオレフィン樹脂が用いられている（特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２００１－２７９０４８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
これまでに、比較的融点の高いポリオレフィン樹脂を変性させて得られる変性ポリオレフィン樹脂を用いた場合において、ポリオレフィン等の難付着性基材に対する優れた耐熱付着性を達成できることがわかっている。しかし、このような樹脂は、溶液安定性が悪く、取り扱い性に劣るという課題があった。
【０００６】
本発明は、難付着性基材に対する耐熱付着性、及び溶液安定性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明は、以下を提供する。
［１］　ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂（Ａ）がα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物により変性されてなる変性物、及び
ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された補外融解開始温度（Ｔｉｍ）が１２０℃以上のポリオレフィン樹脂（Ｂ）がα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物により変性されてなる変性物
を含む樹脂組成物であって、
樹脂（Ｂ）の変性物が、樹脂（Ａ）の変性物の中に分散しており、
樹脂（Ｂ）の変性物の平均粒子径が、０．１～１００μｍである、樹脂組成物。
［２］　α，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物が、マレイン酸無水物を含む、上記［１］に記載の樹脂組成物。
［３］　α，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物が、（メタ）アクリル酸エステルを含む、上記［１］又は［２］に記載の樹脂組成物。
［４］　ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された樹脂（Ｂ）の融点が、１４０～２００℃である、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
［５］　樹脂（Ａ）の変性物及び樹脂（Ｂ）の変性物の質量比が、樹脂（Ａ）の変性物：樹脂（Ｂ）の変性物＝５０：５０～９５：５である、上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
［６］　ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、示差走査型熱量計により、１０℃／分の昇温速度で測定された樹脂（Ｂ）の補外融解終了温度（Ｔｅｍ）と補外融解開始温度（Ｔｉｍ）との差（Ｔｅｍ－Ｔｉｍ）が、５～２０℃である、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
［７］　疎水性溶剤をさらに含む、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
［８］　上記［１］～［７］の何れか一項に記載の樹脂組成物を含むプライマー。
［９］　上記［１］～［７］の何れか一項に記載の樹脂組成物を含む接着剤。
［１０］　上記［１］～［７］の何れか一項に記載の樹脂組成物を含む塗料。

［１１］　上記［１］～［７］の何れか一項に記載の樹脂組成物を含むインキ。
［１２］　上記［１］～［７］の何れか一項に記載の樹脂組成物の製造方法であって、
　（１）樹脂（Ａ）及び樹脂（Ｂ）を混合物として同時にα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物で変性して前記樹脂組成物を得る工程を含むか、或いは
　（２）樹脂（Ａ）をα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物で変性して樹脂（Ａ）の変性物を得る工程、樹脂（Ｂ）をα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物で変性して樹脂（Ｂ）の変性物を得る工程、及び得られた樹脂（Ａ）の変性物と得られた樹脂（Ｂ）の変性物とを混合して前記樹脂組成物を得る工程を含む、樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】
【０００８】
　本発明によれば、難付着性基材に対する優れた耐熱付着性と優れた溶液安定性とを発揮し得る樹脂組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
　以下の説明において、特に断りのない限り、「ＡＡ～ＢＢ」との記載は、「ＡＡ以上ＢＢ以下」を意味する。ここで、「ＡＡ」及び「ＢＢ」はそれぞれ数値を表し、ＡＡ＜ＢＢである。「ＡＡ」の単位は、特に断りのない限り、「ＢＢ」に付された単位と同じである。
【００１０】
　以下の説明において、特に断りのない限り、
　用語「（メタ）アクリル酸」は、「アクリル酸」、「メタクリル酸」及びこれらの組み合わせを包含し、
　用語「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」、「メタクリレート」及びこれらの組み合わせを包含する。
【００１１】
　本発明は、融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂（Ａ）がα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体により変性されてなる変性物、及び補外融解開始温度（Ｔｉｍ）が１２０℃以上のポリオレフィン樹脂（Ｂ）がα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体により変性されてなる変性物を含む樹脂組成物であって、樹脂（Ｂ）の変性物が、樹脂（Ａ）の変性物の中に分散しており、樹脂（Ｂ）の変性物の平均粒子径が、０．１～１００μｍである、樹脂組成物を提供する。このような樹脂組成物は、難付着性基材に対する優れた耐熱付着性と溶液安定性とを発揮し得る。
　以下、樹脂（Ａ）を、単に成分（Ａ）ともいい、樹脂（Ｂ）を単に成分（Ｂ）ともいう。
【００１２】
（１．ポリオレフィン樹脂）
　本発明の樹脂組成物は、融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂（Ａ）がα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体により変性されてなる変性物、及び補外融解開始温度（Ｔｉｍ）が１２０℃以上のポリオレフィン樹脂（Ｂ）がα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体により変性されてなる変性物を含む。
【００１３】
　ポリオレフィン樹脂は、オレフィン（好ましくはα－オレフィン）重合体である。α－オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテンが挙げられる。
【００１４】
　ポリオレフィン樹脂は、１種単独のオレフィン（好ましくはα－オレフィン）の重合体であってもよく、２種以上のオレフィン（好ましくはα－オレフィン）の共重合体であってもよい。ポリオレフィン樹脂が共重合体である場合、ポリオレフィン樹脂はランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。
【００１５】

成分（Ａ）の変性物及び成分（Ｂ）の変性物の質量比（成分（Ａ）の変性物：成分（Ｂ）の変性物）は、好ましくは４０：６０～９５：５であり、より好ましくは５０：５０～９５：５であり、さらに好ましくは６０：４０～９５：５であり、さらにより好ましくは７０：３０～９５：５であり、特に好ましくは７５：２５～９５：５である。

【００１６】

（１－１．成分（Ａ）：融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂）

成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂は、十分な付着性を発現させるという観点から、ポリプロピレン（プロピレン単独重合体）、エチレン－プロピレン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体又はこれらの混合物が好ましい。

【００１７】

ここで、「ポリプロピレン」とは、構成単位がプロピレン由来の構成単位である重合体を表す。「エチレン－プロピレン共重合体」とは、構成単位としてエチレン由来の構成単位及びプロピレン由来の構成単位を含む共重合体を表す。「プロピレン－１－ブテン共重合体」とは、構成単位としてプロピレン由来の構成単位及び１－ブテン由来の構成単位を含む共重合体を表す。「エチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体」とは、構成単位としてエチレン由来の構成単位、プロピレン由来の構成単位及び１－ブテン由来の構成単位を含む共重合体を表す。樹脂本来の性能を著しく損なわない量である限り、これらの（共）重合体は、構成単位として他のオレフィン由来の構成単位を少量含有していてもよい。

【００１８】

成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂は、全構成単位１００ｍｏｌ％中、プロピレン由来の構成単位を１５ｍｏｌ％以上含むことが好ましく、５０ｍｏｌ％以上含むことがより好ましい。プロピレン由来の構成単位を上記範囲で含むと、良好な付着性を保持し得る。

【００１９】

成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂がエチレン－プロピレン共重合体又はプロピレン－１－ブテン共重合体である場合、好ましくは、全構成単位１００ｍｏｌ％中、エチレン由来の構成単位又は１－ブテン由来の構成単位が３～８５ｍｏｌ％（より好ましくは３～５０ｍｏｌ％）であり、プロピレン由来の構成単位が１５～９７ｍｏｌ％（より好ましくは５０～９７ｍｏｌ％）である。

【００２０】

成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂の融点（Ｔｍ）の下限は、６０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましく、９０℃以上がさらに好ましく、９５℃以上が特に好ましい。成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂の融点が上記の範囲であると、樹脂組成物をインキ、塗料等の用途に用いる際、十分な塗膜強度を発現し得る。そのため、基材との付着性が十分に発揮され得る。また、インキとして用いる際、印刷中のブロッキングを抑制し得る。成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂の融点（Ｔｍ）は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、１０℃／分の昇温速度で示差走査型熱量計により測定することができる。

【００２１】

成分（Ａ）のポリオレフィン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５，０００以上、より好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは３０，０００以上、なお一層より好ましくは５０，０００以上、特に好ましくは１００，０００以上であり、上限は、好ましくは２００，０００以下、より好ましくは１８０，０００以下、さらに好ましくは１７０，０００以下、なお一層より好ましくは１６０，０００以下、特に好ましくは１５０，０００以下である。重量平均分子量（Ｍｗ）は、ポリスチレンを標準物質として用いるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定できる。

【００２２】

（１－２．成分（Ｂ）：補外融解開始温度が１２０℃以上のポリオレフィン樹脂）

成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン（プロピレン単独重合体）、エチレン－プロピレン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体又はこれらの混合物が好ましい。

【００２３】
成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の融点（Ｔｍ）の下限は、１４０℃以上が好ましく、１４５℃以上がより好ましく、１５０℃以上がさらに好ましく、１５５℃以上が特に好ましく、上限は、２００℃以下が好ましく、１９０℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましく、１７０℃以下が特に好ましい。成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の融点（Ｔｍ）は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、１０℃／分の昇温速度で示差走査型熱量計により測定することができる。
【００２４】
成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の補外融解開始温度（Ｔｉｍ）の下限は、１２０℃以上であり、１２５℃以上が好ましく、１３０℃以上がより好ましく、１３５℃以上がさらに好ましく、１４０℃以上が特に好ましく、上限は、２００℃以下が好ましく、１９０℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましく、１７０℃以下が特に好ましい。成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の補外融解開始温度（Ｔｉｍ）は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、１０℃／分の昇温速度で示差走査型熱量計により測定することができる。
【００２５】
成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の補外融解終了温度（Ｔｅｍ）の下限は、１３５℃以上が好ましく、１４０℃以上がより好ましく、１４５℃以上がさらに好ましく、１５０℃以上が特に好ましく、上限は、２１０℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましく、１９０℃以下がさらに好ましく、１８０℃以下が特に好ましい。成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の補外融解終了温度（Ｔｅｍ）は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、１０℃／分の昇温速度で示差走査型熱量計により測定することができる。
【００２６】
成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の補外融解終了温度（Ｔｅｍ）と補外融解開始温度（Ｔｉｍ）との差（Ｔｅｍ－Ｔｉｍ）は、５～２０℃が好ましく、１０～２０℃がより好ましく、１０～１９℃がさらに好ましく、１２～１８℃が特に好ましい。
【００２７】
成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５，０００以上、より好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは３０，０００以上、なお一層より好ましくは４０，０００以上、特に好ましくは５０，０００以上であり、上限は、好ましくは５００，０００以下、より好ましくは４００，０００以下、さらに好ましくは３００，０００以下、なお一層より好ましくは２００，０００以下、特に好ましくは１８０，０００以下である。
【００２８】
（２．α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性）
本発明の樹脂組成物は、例えば、
（１）成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を混合物として同時にα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体で変性して本発明の樹脂組成物を得る工程を含む方法（以下「同時変性」という場合がある）、
（２）成分（Ａ）をα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体で変性して成分（Ａ）の変性物を得る工程、成分（Ｂ）をα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体で変性して成分（Ｂ）の変性物を得る工程、及び得られた成分（Ａ）の変性物と得られた成分（Ｂ）の変性物とを混合して本発明の樹脂組成物を得る工程を含む方法（以下「個別変性」という場合がある）
により製造することができる。
【００２９】
α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性は、例えば、α，β－不飽和カルボン酸又はその誘導体を、原料となるポリオレフィン樹脂のポリオレフィン鎖に、グラフト共重合させることにより行うことができる。α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性は、溶融法を用いて行うことができる。

【００３０】
α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性は、例えば、ポリオレフィン樹脂を加熱融解してα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体と反応させることにより実施することが好ましい。加熱融解の温度は、原料のポリオレフィン樹脂（同時変性の場合は成分（Ｂ））の融点以上であってよく、原料のポリオレフィン樹脂（同時変性の場合は成分（Ｂ））の融点以上３００℃以下であることが好ましく、原料のポリオレフィン樹脂（同時変性の場合は成分（Ｂ））の融点以上２５０℃以下であることがより好ましく、原料のポリオレフィン樹脂（同時変性の場合は成分（Ｂ））の融点以上２００℃以下であることが特に好ましい。
【００３１】
α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性は、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機などの機器を使用して行うことができ、押出機を用いて行うこと（押出変性で行うこと）が好ましい。
【００３２】
同時変性の場合、押出変性の方法としては、例えば、原料として成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の混合物を押出機（例えば、同方向多軸押出機、二軸押出機）の供給部に供給し、押出機内でα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体と共に、例えば上記の加熱融解の温度にて、原料混合、溶融混練、反応、及び脱揮し、冷却し、さらに押出機の先端ダイスから出てくる樹脂を冷却（例えば水槽に浸漬）して、本発明の樹脂組成物を得る工程を含む方法であり得る。変性反応及び混練の進行は、押出機のバレルの各部位の温度、スクリュー回転数を調節することで調整できる。
【００３３】
個別変性の場合、押出変性の方法としては、例えば、原料として成分（Ａ）を押出機の供給部に供給し、押出機内でα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体と共に、例えば上記の加熱融解の温度にて、原料混合、溶融混練、反応、及び脱揮し、冷却し、さらに押出機の先端ダイスから出てくる樹脂を冷却して、成分（Ａ）の変性物を得る工程、原料として成分（Ｂ）を押出機の供給部に供給し、押出機内でα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体と共に、例えば上記の加熱融解の温度にて、原料混合、溶融混練、反応、及び脱揮し、冷却し、さらに押出機の先端ダイスから出てくる樹脂を冷却して、成分（Ｂ）の変性物を得る工程、得られた成分（Ａ）の変性物と得られた成分（Ｂ）の変性物とを押出機の供給部に供給し、押出機内で、例えば上記の加熱融解の温度と同様の温度にて、溶融混練し、冷却し、さらに押出機の先端ダイスから出てくる樹脂を冷却して、本発明の樹脂組成物を得る工程を含む方法であり得る。変性反応及び混練の進行は、同時変性の場合と同様、押出機のバレルの各部位の温度、スクリュー回転数を調節することで調整できる。
【００３４】
α，β－不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば、α，β－不飽和カルボン酸無水物、α，β－不飽和カルボン酸エステル、α，β－不飽和カルボン酸アミド、α，β－不飽和カルボン酸イミド等が挙げられる。個別変性の場合、成分（Ａ）を変性するためのα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体と、成分（Ｂ）を変性するためのα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。
【００３５】
α，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸（マレイン酸無水物）、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。α，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、無水マレイン酸及び（メタ）アクリル酸エステルから選ばれる１種以上を含むことが好ましい。
【００３６】
α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体は、一実施形態において、（メタ）ア

クリル酸エステルを含むことがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、２，４，６－トリメチルヘプチル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の、アルキル（メタ）アクリレートが好ましい。アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、一実施形態において、１～３０が好ましく、４～２０がより好ましく、８～１６がさらに好ましく、１０～１４が特に好ましい。アルキル（メタ）アクリレートは、一実施形態において、ラウリル（メタ）アクリレートであることが最も好ましい。

【００３７】

α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体は、一実施形態において、無水マレイン酸を含むことがより好ましい。α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に、無水マレイン酸が含まれる場合、変性ポリオレフィン樹脂中に含まれる無水マレイン酸に由来する環状構造は、一部が加水分解されて、開環していてもよい。

【００３８】

α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体中の無水マレイン酸の含有率は、α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体の総量を１００質量％とした場合、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、さらに好ましくは４０質量％以上、特に好ましくは５０質量％以上である。

【００３９】

α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性のために使用されるα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体の量は、原料のポリオレフィン樹脂１００重量％に対して、５０重量％以下であることが好ましく、３０重量％以下であることがより好ましく、２０重量％以下であることがさらに好ましく、１０重量％以下であることが特に好ましく、その下限は、特に限定されるものではないが、０．０１重量％以上であることが好ましく、０．１重量％以上であることがより好ましく、１重量％以上であることがさらに好ましく、３重量％以上であることが特に好ましい。

【００４０】

α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性は、ラジカル反応開始剤の存在下で行うことが好ましい。ラジカル反応開始剤としては、例えば、加熱時にフリーラジカルを発生させる熱重合反応開始剤であり得、例えば、有機過酸化物類及びアゾニトリル類が挙げられる。有機過酸化物類としては、例えば、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルｍ－トリルパーオキサイド、ジ（ｍ－トリル）ベンゾイル、ジラウリルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、クメンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）－シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエートなどが挙げられる。アゾニトリル類としては、例えば、２，２－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２－アゾビスイソブチロニトリル、２，２－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）などが挙げられる。

【００４１】
α，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体による変性に使用されるラジカル反応開始剤の量は、原料のポリオレフィン樹脂を１００重量％として、好ましくは０．０１重量％～３重量％、より好ましくは０．１重量％～２重量％である。
【００４２】
本発明の樹脂組成物を得るために必要とされる原料の成分（Ａ）の量と原料の成分（Ｂ）の量の質量比（成分（Ａ）：成分（Ｂ））は、好ましくは４０：６０～９５：５であり、より好ましくは５０：５０～９５：５であり、さらに好ましくは６０：４０～９５：５であり、さらにより好ましくは７０：３０～９５：５であり、特に好ましくは７５：２５～９５：５である。同時変性の場合、上記の質量比で配合した成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の混合物を原料として使用して変性を実施し、樹脂組成物を得る。個別変性の場合、上記の質量比を、使用する原料の質量比として個別に成分（Ａ）の変性と成分（Ｂ）の変性を実施し、得られた変性物を混合し、樹脂組成物を得る。
【００４３】
本発明の樹脂組成物におけるα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体の総グラフト重量（変性度）は、成分（Ａ）の変性物及び成分（Ｂ）の変性物の合計量を１００重量％とした場合、５０重量％以下であることが好ましく、３０重量％以下であることがより好ましく、２０重量％以下であることがさらに好ましく、１０重量％以下であることが特に好ましく、その下限は、特に限定されるものではないが、０．０１重量％以上であることが好ましく、０．１重量％以上であることがより好ましく、１重量％以上であることがさらに好ましい。グラフト重量（重量％）は、例えば、アルカリ滴定法、フーリエ変換赤外分光法、又は^{1}Ｈ－ＮＭＲ等により求めることができる。
【００４４】
（３．樹脂組成物）
本発明の樹脂組成物は、成分（Ｂ）の変性物が、成分（Ａ）の変性物の中に分散している形態である。成分（Ｂ）の変性物は、粒子状であり得る。成分（Ｂ）の変性物は、成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の未変性の樹脂と、成分（Ｂ）のポリオレフィン樹脂の変性した樹脂が、不均一に混在した粒子の形態であってもよい。
【００４５】
本発明の樹脂組成物は、疎水性溶剤を含んでいていてもよい。本発明の樹脂組成物は、固体状の成分（Ａ）の変性物の中に固体粒子状の成分（Ｂ）の変性物が分散している固体状の形態、成分（Ａ）の変性物が溶解した溶液中に固体粒子状の成分（Ｂ）の変性物が分散している液状の形態等を包含する。
【００４６】
押出変性の方法を使用して、本発明の樹脂組成物を得る場合、押出機の先端ダイスから出てくる樹脂を冷却して得られる樹脂組成物は、固体状の成分（Ａ）の変性物の中に固体粒子状の成分（Ｂ）の変性物が分散している固体状の形態であり得る。こうして得られる固体状の樹脂組成物は、疎水性溶剤と混合することで、成分（Ａ）の変性物が溶解した溶液中に固体粒子状の成分（Ｂ）の変性物が分散している液状の形態とすることができる。
【００４７】
疎水性溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶剤；ヘキサン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。
【００４８】
成分（Ｂ）の変性物の平均粒子径は、０．１～５００μｍであり、特に限定されるものではないが、好ましくは０．１～２００μｍ、より好ましくは０．１～１００μｍ、さらに好ましくは０．３～５０μｍ、さらにより好ましくは０．４～２０μｍ、特に好ましくは０．５～１０μｍである。成分（Ｂ）の変性物の平均粒子径は、体積基準のメディアン

径Ｄｖ５０（試料体積の５０％が下回る最大粒径）であり得る。成分（Ｂ）の変性物の平均粒子径は、例えば、下記試験例１のようにして測定及び算出することができる。

【００４９】

本発明の樹脂組成物は、フィルム状に成形した場合に、水蒸気透過量が小さい。本発明の樹脂組成物は、厚さ３０μｍのフィルムとした場合の水蒸気透過率が、好ましくは１５ｇ／（ｍ^2・２４ｈ）以下、より好ましくは１２ｇ／（ｍ^2・２４ｈ）以下であり、通常０ｇ／（ｍ^2・２４ｈ）より大きく、０．５ｇ／（ｍ^2・２４ｈ）以上であってもよい。

水蒸気透過量は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１（感湿センサ法）に基づいて実施例の項目に記載の方法により測定しうる。

【００５０】

本発明の樹脂組成物は、プライマー、接着剤、塗料又はインキに使用することができる。プライマー、接着剤、塗料又はインキは、本発明の樹脂組成物と共に、疎水性溶剤、親水性溶剤、硬化剤、接着成分、塩基性物質、乳化剤、架橋剤、希釈剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、無機充填剤等の添加剤を含んでいてもよい。

【００５１】

親水性溶剤としては、例えば、水；エチレングリコール等のグリコール系溶剤；メタノール、エタノール、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、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、２－エチル－ヘキサノール等のアルコール系溶剤；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノエーテル系溶剤が挙げられる。溶剤は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００５２】

硬化剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリオール化合物、又はそれらの官能基が保護基でブロックされた架橋剤、これらの２以上の組み合わせが挙げられる。硬化剤の含有量は、変性ポリオレフィン樹脂の含有量により適宜選択すればよい。硬化剤を用いる場合、目的に応じて有機スズ化合物、第三級アミン化合物等の触媒を併用してもよい。硬化剤は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００５３】

接着成分としては、例えば、ポリエステル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤等の公知の接着成分が挙げられる。接着成分は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００５４】

溶剤として、例えば、水、アルコール系溶剤、グリコール系溶剤、ケトン系溶剤、又はエステル系溶剤を使用する場合には、樹脂組成物は塩基性物質を含むことが好ましい。これにより、ｐＨを適切に調節し、溶剤への樹脂の分散性及び保存安定性をより高めることができる。塩基性物質としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、２－ジメチルアミノ－２－メチル－１－プロパノール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、モルホリン、ジメチルエタノールアミン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオールなどが挙げられ、好ましくはアンモニア、トリエチルアミン、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、モルホリン、ジメチルエタノールアミン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオールなどが挙げられる。塩基性物質は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００５５】

溶剤として疎水性溶剤を使用する場合、樹脂組成物は、希釈剤を含むことが好ましい。これにより、保存安定性が向上し得る。希釈剤としては、例えば、アルコール、プロピレン系グリコールエーテルが挙げられる。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、イソプロパノール、ブタノールが挙げられる。プロピレン系グリコールエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコール－ｔｅｒｔ－ブチルエーテルが挙げられる。希釈剤は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００５６】

溶剤として疎水性溶剤を使用する場合、樹脂組成物は、架橋剤を含むことが好ましい。架橋剤は、樹脂組成物中に存在する、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の基と反応し、架橋構造を形成し得る化合物であってよく、例えば、水溶性の架橋剤、及び、架橋剤の水分散体（何らかの方法で水に分散されている状態の架橋剤）のいずれでもよい。架橋剤としては、例えば、ブロックイソシアネート化合物、脂肪族又は芳香族のエポキシ化合物、アミン系化合物、アミノ樹脂などが挙げられる。架橋剤は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００５７】

溶剤として親水性溶剤を用いる場合には、樹脂組成物は乳化剤を含むことが好ましい。乳化剤としては例えば、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等の界面活性剤が挙げられ、ノニオン界面活性剤が好ましい。

【００５８】

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンである。

【００５９】

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、メチルタウリル酸塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸塩、脂肪酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アルキルアミンオキシドなどが挙げられる。好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸塩である。乳化剤は、１種類単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【実施例】

【００６０】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において用いられる単位「部」は「重量部」を意味する。

また、特に断りのない場合、「％」は重量％を意味する。下記の説明における温度条件は、特に具体的な温度条件の指定が無い場合、常温（２５℃）下であり、圧力条件は、特に具体的な圧力条件の指定が無い場合、常圧（７６０ｍｍＨｇ）下である。

【００６１】

＜実施例１＞

成分（Ａ）としてプロピレン－ブテン共重合体（Ｔｍ＝９７℃）９０部、成分（Ｂ）としてポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）１０部、無水マレイン酸４部、ラウリルメタクリレート４部、およびジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド１．５部を、反応温度１７０℃に設定した二軸押出機内

で混練して反応を行った。押出機内にて減圧脱揮を行い、残留する未反応物を除去した。反応後に室温まで冷却し、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．０重量％であった。無水マレイン酸の総グラフト重量は、アルカリ滴定法により測定した。以下同様である。

【００６２】

なお、成分（Ａ）の融点（Ｔｍ）、並びに成分（Ｂ）の融点（Ｔｍ）、補外融解開始温度（Ｔｉｍ）及び補外融解終了温度（Ｔｅｍ）は、ＪＩＳ Ｋ７１２１－１９８７に準拠して、１０℃／分の昇温速度で示差走査型熱量計により測定した。

【００６３】

＜実施例２＞

プロピレン－ブテン共重合体（Ｔｍ＝９７℃）の使用量を９０部から８０部に変更し、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）の使用量を１０部から２０部に変更した以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、２．９重量％であった。

【００６４】

＜実施例３＞

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）１０部の代わりに、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６４℃、Ｔｉｍ＝１５３℃、Ｔｅｍ＝１７０℃）１０部を使用した以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．４重量％であった。

【００６５】

＜実施例４＞

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）１０部の代わりに、プロピレン単独重合体（Ｔｍ＝１５６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６５℃）１０部を使用した以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．１重量％であった。

【００６６】

＜実施例５＞

プロピレン－ブテン共重合体（Ｔｍ＝９７℃）の使用量を９０部から１００部に変更し、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）を使用しなかった以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物（１）を得た。プロピレン－ブテン共重合体（Ｔｍ＝９７℃）９０部の代わりにプロピレン－エチレン共重合体（Ｔｍ＝１４２℃、Ｔｉｍ＝１４０℃、Ｔｅｍ＝１５５℃）１００部を使用し、ポリオレフィン系エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）を使用しなかった以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物（２）を得た。成分（Ａ）の変性物として上記樹脂組成物（１）９０部、成分（Ｂ）の変性物として上記樹脂組成物（２）１０部を、反応温度１７０℃に設定した二軸押出機内で混練した。混練後に室温まで冷却し、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．０重量％であった。

【００６７】

＜実施例６＞

ラウリルメタクリレートを使用しなかった以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオ

レフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、２．９重量％であった。

【００６８】

＜比較例１＞

プロピレン－ブテン共重合体（Ｔｍ＝９７℃）の使用量を９０部から１００部に変更し、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）を使用しなかった以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．１重量％であった。

【００６９】

＜比較例２＞

プロピレン－ブテン共重合体（Ｔｍ＝９７℃）９０部の代わりにプロピレン－エチレン共重合体（Ｔｍ＝１０５℃）１００部を使用し、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）を使用しなかった以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．０重量％であった。

【００７０】

＜比較例３＞

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）１０部の代わりに、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１４３℃、Ｔｉｍ＝１２０℃、Ｔｅｍ＝１５４℃）１０部を使用した以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．０重量％であった。

【００７１】

＜比較例４＞

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）１０部の代わりに、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１３５℃、Ｔｉｍ＝１１２℃、Ｔｅｍ＝１５３℃）１０部を使用した以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、２．９重量％であった。

【００７２】

＜比較例５＞

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１６６℃、Ｔｉｍ＝１５２℃、Ｔｅｍ＝１６９℃）１０部の代わりに、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｔｍ＝１３２℃、Ｔｉｍ＝１１８℃、Ｔｅｍ＝１３９℃）１０部を使用した以外は、実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン樹脂組成物を得た。変性ポリオレフィン樹脂組成物における無水マレイン酸の総グラフト重量は、変性ポリオレフィン樹脂の合計量を１００重量％として、３．２重量％であった。

【００７３】

＜試験例１：成分（Ｂ）の変性物の平均粒子径の測定及び算出＞

Ｍａｌｖｅｒｎ社製　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ３０００にて体積基準の粒子径分布を測定し、体積基準メディアン径Ｄｖ５０（試料体積の５０％が下回る最大粒径）として平均粒子径を算出した。測定サンプルとしては、分散用の溶媒（溶剤組成：メチルシクロヘキサン／メチルエチルケトン（ＭＥＫ）＝８０／２０（ｗ／ｗ））に、実施例及び比較例で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物の溶液試料（固形分：１５重量％、溶剤組成：メチルシクロヘキサン／ＭＥＫ＝８０／２０（ｗ／ｗ））を、レーザーの散乱強度が約１２

％となるように加えたものを用いた。

【００７４】

粒子径分布を測定するための測定サンプルにおいては、樹脂（Ａ）の変性物は完全に溶解し、樹脂（Ｂ）の変性物が溶解せずに粒子として存在していることを、下記の手順により確認した。

遠心管（２５０ｃｃ）に実施例で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物の溶液試料（固形分：１５重量％、溶剤組成：メチルシクロヘキサン／ＭＥＫ＝８０／２０（ｗ／ｗ））を、５０ｇ分取し、１０，０００ｒｐｍ（遠心力１５６００×ｇ）、１５℃で遠心分離を３時間行った。得られた上清と沈殿とを各々乾燥後に、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）を測定し、上清から得られた固形物からは樹脂（Ａ）の融点ピークが、沈殿から得られた固形物（すなわち、溶解せずに粒子として存在したもの）からは樹脂（Ｂ）の融点ピークが観測された。また、同様に得られた上清と沈殿との各々についてフーリエ変換赤外分光（ＦＴ－ＩＲ）スペクトル（ＡＴＲ法）を測定したところ、上清から得られた固形物および沈殿から得られた固形物のいずれにおいても、α，β－不飽和カルボン酸無水物のカルボニル基由来のピークを観測し、溶解した樹脂は樹脂（Ａ）の変性物であること、溶解せず粒子として存在する樹脂は樹脂（Ｂ）の変性物であることを確認した。

なお、ＤＳＣによる融点の測定の詳細は、以下の通りである。

ＪＩＳ　Ｋ７１２１（１９８７）に準拠し、ＤＳＣ測定装置（例えば、「ＤＩＳＣＯＶＥＲＹ　ＤＳＣ２５００」、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製）を用い、約５ｍｇの試料を１５０℃で１０分間加熱融解状態を保持する。その後、１０℃／分の速度で降温し、－５０℃で５分間安定保持する。その後、１０℃／分で１５０℃まで昇温して融解した時の融解ピーク温度を測定し、該温度を融点とする。

なお、ＦＴ－ＩＲ（ＡＴＲ法）測定の詳細は、以下の通りである。ＦＴ－ＩＲ測定装置（例えば、「ＦＴ／ＩＲ－４１００」、日本分光社製）にて、４００～４０００ｃｍ$^{-1}$の赤外吸光スペクトルを観測した。解析は、付属ソフトウェア（「Ｓｐｅｃｔｒｏ　Ｍａｎａｇｅｒ」、日本分光社）によって行った。波数１７００～１７５０ｃｍ$^{-1}$に現れるピークを、開環したα，β－不飽和カルボン酸無水物のカルボニル基由来のピークに帰属し、波数１７５０～１８２０ｃｍ$^{-1}$に現れるピークを、開環していないα，β－不飽和カルボン酸無水物のカルボニル基由来のピークに帰属した。

【００７５】

＜試験例２：テンシロン剥離試験による接着強度（耐熱付着性）の測定＞

実施例及び比較例で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物の溶液試料（固形分：１５％、溶剤組成：メチルシクロヘキサン／ＭＥＫ＝８０／２０（ｗ／ｗ））に、硬化剤としてＨＤＩイソシアヌレート体（固形分１００％、ＮＣＯ含有率２０％）０．５２ｇを加えて混合し、これを接着剤としてアルミ箔上に樹脂乾燥膜厚３μｍとなるように＃１６のマイヤーバーで塗布した。その後１００℃に調温した恒温乾燥機にて塗膜を乾燥させ、塗布済みのアルミ箔を無延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）シートと貼合し、２００℃、０．１ＭＰａ、１秒の条件で熱圧着を行った後、６０℃に調温した恒温乾燥機にて３日間エージングを行った。１５ｍｍ幅に切り出して試験片を作製し、剥離角度１８０°、剥離速度１００ｍｍ／ｍｉｎ、１２０℃雰囲気下の条件でラミネート接着強度を測定した。

【００７６】

＜試験例３：溶液安定性の評価＞

実施例及び比較例で得られた変性ポリオレフィン樹脂組成物の溶液試料（固形分：１５％、溶剤組成：メチルシクロヘキサン／ＭＥＫ＝８０／２０（ｗ／ｗ））１０ｇをスクリュー管にとり、２３℃中に静置し、その溶液状態の変化を観察した。評価基準は、１日後静置後に流動性を保っているサンプルを「Ｇ」、流動性がなくゲル状又は固化しているサンプルを「ＮＧ」として評価した。

【００７７】

以下の表１に、実施例１～６及び比較例１～５で使用した原料の融点、補外融解開始温度及び補外融解終了温度、並びに試験例１～３の評価結果及び測定結果をまとめる。

【００７８】
＜試験例４：水蒸気透過率の評価＞
＜評価用サンプルの作製方法＞
厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に、調製した樹脂組成物の溶液試料（固形分：１５重量％、溶剤組成：メチルシクロヘキサン／ＭＥＫ＝８０／２０（ｗ／ｗ））をマイヤーバーで塗布し、室温で乾燥し評価用サンプルを作成した。
【００７９】
＜評価方法＞＜数値の算出方法＞
水蒸気透過量の測定装置にはＬｙｓｓｙ社製Ｌ８０－５０００を用いた。測定条件は４０℃・９０％ＲＨで塗工面が検出器側（低湿側）となるようにサンプルをセットし測定した。規格はＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１（感湿センサ法）に基づいて行い、水蒸気透過量測定結果を得た。
厚さ１２μｍのＰＥＴフィルム単膜と各評価サンプルの結果をもとに、各評価サンプル（厚さ１２μｍのＰＥＴフィルム／塗膜の層構成を有するサンプル）の水蒸気透過性がＰＥＴフィルムで厚さ何μｍのフィルムに相当するのかを算出した。その後、算出された値と、塗工したＰＥＴフィルムの厚さ１２μｍとの差をとり、塗膜自体の水蒸気透過量を算出した。評価用サンプルの、実際に測定に用いた箇所の塗膜の膜厚を、ＣＩＴＩＺＥＮ時計株式会社製ＪＩＳ式紙厚測定器ＭＥＩ－１０を用いて３点測定し、平均値をとり測定部の膜厚の平均を算出した。算出された塗膜自体の透過量と測定部の膜厚の平均とより、樹脂組成物が３０μｍのフィルムと仮定した際の水蒸気透過量（ｇ／（ｍ^2・２４ｈ））を算出した。以下の表２に試験例４の結果をまとめる。
【００８０】
表１における略号は下記の意味を表す。
Ｔｉｍ：補外融解開始温度
Ｔｅｍ：補外融解終了温度
接着強度：テンシロン剥離試験接着強度
【００８１】
【表１】

	樹脂(A)	樹脂(B)				樹脂(A)/樹脂(B)	樹脂(B)変性物平均粒子径	接着強度	溶液安定性
	融点	融点	Tim	Tem	Tem-Tim				
	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(質量比)	(μm)	(N/15mm)	
実施例1	97	166	152	169	17	90/10	1.05	8.1	G
実施例2	97	166	152	169	17	80/20	9.96	7.1	G
実施例3	97	164	153	170	17	90/10	4.37	6.0	G
実施例4	97	156	152	165	13	90/10	0.77	7.1	G
実施例5	97	142	140	155	15	90/10	0.69	8.1	G
実施例6	97	166	152	169	17	90/10	0.95	7.0	G
比較例1	97	-	-	-	-	100/0	-	4.9	G
比較例2	105	-	-	-	-	100/0	-	5.1	NG
比較例3	97	143	120	154	34	90/10	178	5.0	NG
比較例4	97	135	112	153	41	90/10	13.3	4.4	NG
比較例5	97	132	118	139	21	90/10	0.52	5.5	NG

【００８２】

【表２】

	PET フィルム 単膜	比較例1	実施例1	実施例2	実施例4
膜厚 ave.（μｍ）	―	4	2.1	2.8	2
水蒸気透過量(g/(m^2･24h))	46.0	33.62	36.11	33.62	34.82
樹脂組成物単膜30μmとした際の水蒸気透過量 (g/(m^2･24h))	―	16.66	11.76	11.66	9.55

【００８３】

上記の結果より、融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂（Ａ）がα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体により変性されてなる変性物、及び補外融解開始温度（Ｔｉｍ）が１２０℃以上のポリオレフィン樹脂（Ｂ）がα，β－不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体により変性されてなる変性物を含む樹脂組成物であって、成分（Ｂ）の変性物が、成分（Ａ）の変性物の中に分散しており、成分（Ｂ）の変性物の平均粒子径が、０．１～１００μｍである本発明の樹脂組成物は、難接着性基材であるポリプロピレンシート及び金属材料に対する優れた耐熱付着性と、優れた溶液安定性とを、発揮し得ることがわかる。

また、実施例に係る樹脂組成物は、水蒸気透過量が比較例１に係る樹脂組成物と比較して顕著に小さいことがわかる。

【要約】
融点が１００℃以下のポリオレフィン樹脂（Ａ）がα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される一種以上の化合物により変性されてなる変性物、及び補外融解開始温度（Ｔｉｍ）が１２０℃以上のポリオレフィン樹脂（Ｂ）がα，β－不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる群より選択される選択される一種以上の化合物により変性されてなる変性物を含む樹脂組成物であって、樹脂（Ｂ）の変性物が、樹脂（Ａ）の変性物の中に分散しており、樹脂（Ｂ）の変性物の平均粒子径が、０．１～１００μｍである、樹脂組成物。

フロントページの続き

(51)国際特許分類			ＦＩ	
Ｃ０９Ｄ	*123/26*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	123/26
Ｃ０９Ｊ	*11/08*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ	11/08
Ｃ０９Ｊ	*123/26*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ	123/26

東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内

(72)発明者 関口 俊司

東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 国際公開第２０１７／０５７７２４（WO，Ａ１）

国際公開第２００８／０１３０８５（WO，Ａ１）

国際公開第２０１２／０９０６４６（WO，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４

Ｃ０８Ｆ ６／００－２４６／００

Ｃ０９Ｄ １／００－２０１／１０

Ｃ０９Ｊ １／００－２０１／１０