

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6591810号
(P6591810)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019.9.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 255/00 (2006.01) C O 8 F 255/00
C O 8 L 23/02 (2006.01) C O 8 L 23/02
C O 8 L 51/06 (2006.01) C O 8 L 51/06

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-138294 (P2015-138294)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成27年7月10日(2015.7.10)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-50309 (P2016-50309A)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(43) 公開日	平成28年4月11日(2016.4.11)	(72) 発明者	中田 陽介
審査請求日	平成30年5月28日(2018.5.28)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
(31) 優先権主張番号	特願2014-174979 (P2014-174979)		洋化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成26年8月29日(2014.8.29)	(72) 発明者	樋口 晋太郎
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
			洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	村田 和隆
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
			洋化成工業株式会社内
		審査官	藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂用改質剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン(A)、不飽和(ポリ)カルボン酸(無水物)(B)、1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸(塩)(C)および脂肪族不飽和炭化水素(E)を構成単位とする共重合体(X)を含有してなり、該(共)重合体(X)が、前記(A)を幹とし、(B)、(C)および(E)の共重合体を枝とするグラフト共重合体であるポリオレフィン樹脂用改質剤(K)。

【請求項2】

(X)のスルホン酸(塩)基含量が、0.01~6モル/kgである請求項1記載の改質剤。

【請求項3】

(A)が、炭素数1,000個当たり0.1~20個の二重結合を有する請求項1または2記載の改質剤。

【請求項4】

(A)、(B)および(C)の合計重量に基づくそれぞれの割合が、(A)が30~98%、(B)が0.03~50%、(C)が0.6~65%である請求項1~3のいずれか記載の改質剤。

【請求項5】

(A)、(B)、(C)および(E)の合計重量に基づく(E)の割合が、5~65%である請求項1~4のいずれか記載の改質剤。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の改質剤（K）およびポリオレフィン樹脂（F）を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 7】

（K）と（F）の重量比 $[(K)/(F)]$ が、 $0.1/99.9 \sim 50/50$ である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 記載の組成物を成形してなる成形品。

【請求項 9】

請求項 8 記載の成形品にさらに塗装および／または印刷を施してなる成形物品。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、優れた濡れ性をポリオレフィン樹脂基材に付与するポリオレフィン樹脂用改質剤に関する。さらに詳しくは、機械的強度を損なうことなく優れた濡れ性をポリオレフィン樹脂基材に付与するポリオレフィン樹脂用改質剤に関する。ここおよび以下において濡れ性とは、水に対する親和性を意味し、後述する濡れ張力で評価されるものである。

【背景技術】

20

【0002】

ポリオレフィン樹脂は成形性、剛性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性等に優れ、また安価であることから、フィルム、繊維、その他さまざまな形状の成形品として幅広く汎用的に使用されている。一方で、ポリオレフィン樹脂は分子内に極性基を有しない、いわゆる非極性で極めて不活性な高分子物質である。さらに、結晶性が高く、溶剤類に対する溶解性も著しく低いため、接着性、塗装性等に課題があり、また水に対する濡れ性が悪く、水をはじくため水性塗料が適用できない等の問題もあった。

従来、濡れ性を向上させる方法としては、熱可塑性樹脂基材、例えばポリオレフィン樹脂成形品の表面にコロナ処理またはプラズマ処理を施す方法（例えば特許文献 1 参照）、ポリオレフィン樹脂組成物に界面活性剤を添加し、これを成形品とする方法（例えば特許文献 2 参照）等が知られている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2000 - 319426 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 169014 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、成形品表面にコロナ処理またはプラズマ処理を施す方法では、処理後の時間の経過とともに濡れ性が低下するという問題がある。また、ポリオレフィン樹脂組成物に界面活性剤を添加し、これを成形品とする方法では、改質効果を十分発揮する添加量を加えると元のポリオレフィン樹脂基材の成形品が本来有する機械的強度（引張弾性率、耐衝撃性等。以下同じ。）が損なわれたり、界面活性剤が成形品からブリードアウトしたりするという問題等があり改善が切望されていた。

40

本発明の目的は、機械的強度を損なうことなく、水に対する優れた濡れ性をポリオレフィン樹脂基材に付与するポリオレフィン樹脂用改質剤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、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわ

50

ち、本発明は、ポリオレフィン（Ａ）、不飽和（ポリ）カルボン酸（無水物）（Ｂ）および１個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸（塩）（Ｃ）を構成単位とする共重合体（Ｘ）を含有してなるポリオレフィン樹脂用改質剤（Ｋ）である。

【発明の効果】

【０００６】

本発明のポリオレフィン樹脂用改質剤、該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下記の効果を奏する。

（１）該改質剤は、本来の機械的強度を損なうことなくポリオレフィン樹脂基材に水に対する優れた濡れ性を付与する。

（２）該成形品は、水に対する優れた濡れ性を有し、その持続性に優れる。

10

【発明を実施するための形態】

【０００７】

[ポリオレフィン（Ａ）]

本発明におけるポリオレフィン（Ａ）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。

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。

20

【０００８】

（Ａ）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／またはポリマー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基材の成形性および（Ａ）の分子末端および／またはポリマー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。

30

これらのうち、後述する不飽和（ポリ）カルボン酸（無水物）（Ｂ）、１個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸（塩）（Ｃ）および脂肪族不飽和炭化水素（Ｅ）との共重合性の観点から好ましいのはポリエチレン、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。

【０００９】

（Ａ）の数平均分子量〔以下、 M_n 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、本発明の改質剤（Ｋ）を含有する組成物の成形品の機械的強度および該（Ｋ）の生産性の観点から、好ましくは８００～５０，０００、さらに好ましくは１，０００～４５，０００である。

40

【００１０】

本発明におけるGPCによる M_n 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

50

サンプル濃度：3 mg / ml

カラム固定相：PL gel 10 μm、MIXED-B 2本直列

[ポリマーラボラトリーズ(株)製]

カラム温度：135

【0011】

(A)は、後述の不飽和(ポリ)カルボン酸(無水物)(B)および1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸(塩)(C)、または(B)、(C)および脂肪族不飽和炭化水素(E)との重合性の観点から、分子末端および/またはポリマー鎖中に二重結合を有することが好ましい。

(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/またはポリマー鎖中の二重結合数は、(A)と、(B)および(C)、または(B)、(C)および(E)との共重合性および(K)の生産性の観点から好ましくは0.1~20個、さらに好ましくは0.3~18個、とくに好ましくは0.5~15個である。

ここにおいて該二重結合数は、(A)の¹H-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4.5~6.0 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/またはポリマー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】

(A)の製造方法には、重合法(例えば特開昭59-206409号公報に記載のもの)および減成法[熱的、化学的および機械的減成法等、これらのうち熱的減成法(以下において熱減成法ということがある)としては、例えば特公昭43-9368号公報、特公昭44-29742号公報、特公平6-70094号公報に記載のもの]が含まれる。

【0013】

重合法には前記オレフィンの1種または2種以上を(共)重合させる方法、およびオレフィンの1種または2種以上と他の単量体の1種または2種以上を共重合させる方法が含まれる。

【0014】

減成法には、前記重合法で得られる高分子量[好ましくはMn30,000~400,000、さらに好ましくは50,000~200,000]のポリオレフィン(A0)を熱的、化学的または機械的に減成する方法が含まれる。

【0015】

減成法のうち、熱減成法には、前記ポリオレフィン(A0)を窒素通気下で、(1)有機過酸化物非存在下、通常300~450で0.5~10時間、連続的または非連続的に熱減成する方法、および(2)有機過酸化物存在下、通常180~300で0.5~10時間、連続的または非連続的に熱減成する方法等が含まれる。(1)、(2)いずれの場合も工業的観点から好ましいのは連続的に熱減成する方法である。

これらの(1)、(2)のうち得られる(A)と、(B)および(C)、または(B)、(C)および(E)との共重合性の観点から好ましいのは、分子末端および/またはポリマー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。

【0016】

これらの(A)の製造方法のうち、分子末端および/またはポリマー鎖中の二重結合数のより多いものが得やすく、(A)と、(B)および(C)、または(B)、(C)および(E)との共重合が容易であるとの観点から好ましいのは減成法、さらに好ましいのは熱減成法である。

【0017】

[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

10

20

30

40

50

(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、 α -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)等;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、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)(C₈~24、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]、不飽和トリカルボン酸(無水物)[脂肪族トリカルボン酸(無水物)(C₅~24、例えばアコニット酸、3-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸、4-ペンテン-1,2,4-トリカルボン酸、およびこれらの無水物)、脂環含有トリカルボン酸(無水物)(C₉~24、例えば4-シクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、4-シクロヘプテン-1,2,3-トリカルボン酸およびこれらの無水物)等]等が挙げられる。上記(B)は1種単独でも、2種以上併用してもいずれでもよい。

10

上記(B)のうち後述する1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸(塩)(C)、および脂肪族不飽和炭化水素(E)との、共重合性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脂肪族不飽和ジカルボン酸(無水物)、とくに好ましいのは脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物、最も好ましいのは無水マレイン酸である。

20

【0018】

[1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸(塩)(C)]

本発明における1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸(塩)(C)は、重合性不飽和基を有するC₂~36(好ましくはC₂~24)の有機スルホン酸(塩)である。

該(C)としては、脂肪族不飽和スルホン酸(C₂~30、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、テトラデセンスルホン酸、アルキル(C₁~23)アリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、芳香族不飽和スルホン酸(C₈~24、例えばビニルベンゼンスルホン酸、ドデセンベンゼンスルホン酸)およびそれらの塩(例えばビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルベンゼンスルホン酸カリウム、アリルスルホン酸ピリジニウム、アリルスルホン酸トリメチルアンモニウム、メタリルスルホン酸アンモニウム)が挙げられる。(C)は1種単独でも、2種以上併用してもいずれでもよい。なお、本発明においてスルホン酸(塩)はスルホン酸および/またはスルホン酸塩を意味する。

30

上記(C)のうち前記(A)、(B)および後述する脂肪族不飽和炭化水素(E)との共重合性の観点から好ましいのは脂肪族不飽和スルホン酸およびその塩、さらに好ましいのは脂肪族不飽和スルホン酸塩、とくに好ましいのはアリルスルホン酸トリメチルアンモニウムおよびメタリルスルホン酸アンモニウムである。

【0019】

[脂肪族不飽和炭化水素(E)]

40

本発明における脂肪族不飽和炭化水素(E)には、前記(A)を構成するC₂~30のアルケン、C₆~36(さらに好ましくはC₈~30)の、直鎖 α -オレフィンおよび分岐鎖を有する α -オレフィンの他、オレフィンとの共重合性を有するC₄~30のその他の不飽和単量体(酢酸ビニル、ブタジエン等)が含まれる。

上記直鎖 α -オレフィンとしては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

また、分岐鎖を有する α -オレフィンとしては、プロピレン三量体、プロピレン四量体およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

上記(E)のうち、(A)、(B)および(C)との共重合性、ポリオレフィン樹脂基材の機械的強度および得られる改質剤(K)の濡れ性付与効果の観点から好ましいのは、

50

C 6 ~ 3 6 (さらに好ましくは C 8 ~ 3 0) の、直鎖 - オレフィンおよび分岐鎖を有する - オレフィンである。

【 0 0 2 0 】

[ラジカル開始剤 (D)]

本発明における共重合体 (X) は、前記 (A)、(B) および (C)、または (A)、(B)、(C) および (E) をラジカル発生源 [ラジカル開始剤 (D)、熱、光等] の存在下で共重合させることにより得られる。

(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 10
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) および (C)、または (A)、(B)、(C) および (E)
のグラフト共重合性の観点、すなわち後述する、(A) を幹とし、(B) と (C) との
共重合体、または (B) と (C) と (E) との共重合体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

【 0 0 2 1 】

(D) の使用量は、反応性および副反応抑制の観点から、(A)、(B) および (C)
の合計重量、または (A)、(B)、(C) および (E) の合計重量に基づいて好ましく
は 0 . 0 5 ~ 1 0 %、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。

【 0 0 2 2 】

[共重合体 (X)]

本発明における共重合体 (X) は、前記ポリオレフィン (A)、不飽和 (ポリ) カルボ
ン酸 (無水物) (B) および 1 個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸 (塩) (C)
を構成単位としてなる。 30

また、(X) は、(B) および (C) の共重合率を高めて改質剤 (K) の濡れ性付与効
果をより向上させる観点から、さらに上記構成単位に脂肪族不飽和炭化水素 (E) を加え
、(A)、(B)、(C) および (E) を構成単位とする共重合体としてもよい。

【 0 0 2 3 】

(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 3 0 / 7 0 ~ 9 2 / 8、さらに好ましくは 3 5 / 6 5 ~ 8 0
/ 2 0 ; (A) と (C) の重量比 [(A) / (C)] 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 3 0 / 7 0 ~ 9 2 / 8、さらに好ましくは 3 5 / 6 5 ~ 8 0 / 2
0 ; (A) と (E) の重量比 [(A) / (E)] 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 2 3 / 7 7 ~ 9 4 / 6、さらに好ましくは 3 0 / 7 0 ~ 8 5 / 1 5 ; 40
(A) と、(B) および (C) の合計との重量比 [(A) / [(B) + (C)]] 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 2 0 / 8 0 ~ 8 5 / 1 5 さらに好ま
しくは 3 0 / 7 0 ~ 8 0 / 2 0 ; (A) と、(B)、(C) および (E) の合計との重量
比 [(A) / [(B) + (C) + (E)]] 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 1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0 さらに好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 8 5 / 1 5 ; (B)
と (C) の重量比 [(B) / (C)] は、成形品の濡れ性および機械的強度の観点から
好ましくは 1 1 / 8 9 ~ 9 0 / 1 0 さらに好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 8 0 / 2 0 ; (B) と
(E) の合計との重量比 [(B) / (E)] は、成形品の濡れ性および機械的強度の観点
から好ましくは 9 / 9 1 ~ 9 2 / 8 さらに好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 8 5 / 1 5 ; また (B)
(C) の合計と (E) の重量比 [[(B) + (C)] / (E)] は、成形品の濡 50

れ性および機械的強度の観点から好ましくは 10 / 90 ~ 95 / 5 さらに好ましくは 20 / 80 ~ 90 / 10 である。

【0024】

また、(A)、(B)および(C)の合計重量に基づくそれぞれの割合は、(A)は共重合体(X)を含有してなる改質剤(K)の生産性および成形品の濡れ性向上の観点から好ましくは 30 ~ 98 %、さらに好ましくは 35 ~ 90 % ; (B)は成形品の濡れ性向上および(K)の生産性の観点から好ましくは 0.03 ~ 40 %、さらに好ましくは 0.5 ~ 35 % ; (C)は成形品の濡れ性向上および(K)の生産性の観点から好ましくは 0.6 ~ 65 %、さらに好ましくは 1 ~ 50 % である。

【0025】

また、(A)、(B)、(C)および(E)の合計重量に基づくそれぞれの割合は、(A)は共重合体(X)を含有してなる改質剤(K)の生産性および成形品の濡れ性向上の観点から好ましくは 20 ~ 85 %、さらに好ましくは 30 ~ 80 % ; (B)は成形品の濡れ性向上および(K)の生産性の観点から好ましくは 0.02 ~ 40 %、さらに好ましくは 0.5 ~ 35 % ; (C)は成形品の濡れ性向上および(K)の生産性の観点から好ましくは 0.3 ~ 65 %、さらに好ましくは 1 ~ 50 % ; (E)は通常 70 % 以下、成形品の機械的強度および濡れ性向上の観点から好ましくは 5 ~ 65 %、さらに好ましくは 10 ~ 50 % である。

【0026】

共重合体(X)は、好ましくはラジカル開始剤(D)の存在下で、ポリオレフィン(A)、不飽和(ポリ)カルボン酸(B)および1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸(塩)(C)を共重合させて、または(A)、(B)、(C)および脂肪族不飽和炭化水素(E)を共重合させて製造することができる。

【0027】

(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。

[1](A)、(B)および(C)、または(A)、(B)、(C)および必要により(E)を適当な有機溶媒[C3 ~ 18、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、これに必要により、(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]、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)および(C)、または(A)、(B)、(C)および必要により(E)、(t)、(f)を予め混合し、押出機、パンバリーミキサー、ニーダ等を用いて溶融混練する方法(溶融法)。

【0028】

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)、(C)、または(A)、(B)、(C)、(E)の共重合性および生産性の観点から好ましくは 50 ~ 220 °C、さらに好ましくは 110 ~ 210 °C、とくに好ましくは 120 ~ 180 °C である。

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)、(C)、または(A)、(B)、(C)、(E)の共重合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 °C、さらに好ましくは 130 ~ 240 °C である。

【0029】

前記連鎖移動剤(t)としては、例えばアルコール(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、例えばエタントチオール、プロパンチオール、1-および2-ブタンチオール1-オクタンチオール) ; アルデヒド(C2 ~ 18、例えばn-およびsec-ブチルアルデ

10

20

30

40

50

ヒド、1 - ペンチルアルデヒド) ; フェノール (C 6 ~ 3 6、例えばフェノール、o -、m - および p - クレゾール) ; アミン (C 3 ~ 2 4、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 (C 2 ~ 2 4、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)、(C) の合計重量、または (A)、(B)、(C)、(E) の合計重量に基づいて通常 3 0 % 以下、(A)、(B)、(C)、または (A)、(B)、(C)、(E) の共重合性および (K) の生産性の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 % である。

【 0 0 3 0 】

前記重合禁止剤 (f) としては、カテコール (C 6 ~ 3 6、例えば 2 - メチル - 2 - プロピルカテコール)、キノン (C 6 ~ 2 4、例えば p - ベンゾキノン)、ニトロ化合物 (C 3 ~ 2 4、例えばニトロベンゼン)、安定化ラジカル [C 5 ~ 3 6、例えば 1 , 1 - ジフェニル - 2 - ピクリルヒドラジル (D P P H)、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシド (T E M P O)] が挙げられる。

(f) の使用量は、(A)、(B)、(C) の合計重量、または (A)、(B)、(C)、(E) の合計重量に基づいて通常 5 % 以下、生産性、(A)、(B)、(C)、(C) の安定性および (A)、(B)、(C)、(E) の反応性の観点から好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 % である。

【 0 0 3 1 】

(X) の M n は、成形品の機械的強度および成形性の観点から好ましくは 1 , 5 0 0 ~ 7 0 , 0 0 0、さらに好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0、とくに好ましくは 2 , 5 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 である。

【 0 0 3 2 】

(X) のスルホン酸 (塩) 基含量 (単位 : モル / k g。以下、数値のみを示すことがある。) は、成形品の濡れ性および改質剤 (K) とポリオレフィン樹脂 (F) との相溶性の観点から、好ましくは 0 . 0 1 ~ 6、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 5、とくに好ましくは 0 . 1 ~ 4 である。

該スルホン酸 (塩) 基含量は、例えば以下の (i) ~ (i i i) の手順で測定することができる。後述の実施例におけるスルホン酸 (塩) 含量は該方法に従った。

(i) (X) を 3 g、加熱溶解後、加圧成形して、膜厚 2 m m、直径 3 7 m m の円形フィルムを作成する。

(i i) 前記円形フィルムを蛍光 X 線分析により硫黄酸化物由来の硫黄含量 (単位 : p p m) を測定する。

< 測定条件 >

装置 : 全自動波長分散型蛍光 X 線分析装置
[「 A x i o s 」、スペクトリス (株) 社製]

X 線励起条件 : 電圧 5 0 k V、電流 4 0 m A

測定室雰囲気 : ヘリウム

(i i i) 次式により、スルホン酸 (塩) 含量 (単位 : モル / k g) を算出する。

$$\begin{aligned} & [(X) \text{ のスルホン酸 (塩) 基含量 }] \\ & = [(X) \text{ の硫黄酸化物由来の硫黄含量 }] / 3 2 1 0 0 \end{aligned}$$

【 0 0 3 3 】

(X) の酸価は、成形品の濡れ性および後述するポリオレフィン樹脂 (F) との相溶性の観点から、好ましくは 5 0 ~ 2 5 0 m g K O H / g (以下数値のみを示す。)、さらに好ましくは 6 5 ~ 2 0 0、とくに好ましくは 8 0 ~ 1 8 0 である。

ここにおける酸価は、J I S K 0 0 7 0 に準じて以下の (i) ~ (i i i) の手順で測定して得られる値である。

(i) 1 0 0 に温度調整したキシレン 1 0 0 g に (X) 1 g を溶解させる。

(i i) 同温度でフェノールフタレインを指示薬として、0 . 1 m o l / L 水酸化カリウ

10

20

30

40

50

ムエタノール溶液〔商品名「0.1mol/Lエタノール性水酸化カリウム溶液」、和光純薬（株）製〕で滴定を行う。

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

なお、上記測定ではスルホン酸基、カルボキシル基および酸無水物基は等価になる結果が得られる。後述の実施例における酸価は該方法に従った。

【0034】

（X）の酸価を上記範囲にする方法としては、以下の方法が挙げられる。

（1）適当な有機溶媒に懸濁または溶解させ、加熱撹拌の条件下で、（A）、（B）および（C）の構成単位を共重合させる方法。

（2）（A）、（B）および（C）に、さらに（E）を加えた構成単位を（1）と同様に共重合させる方法。

上記方法は、具体的には、（A）、（B）および（C）、または（A）、（B）、（C）および（E）を適当な有機溶媒〔C3～18、例えば炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、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-i-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）等〕に懸濁もしくは溶解させ、これに必要により、（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〕、前記の連鎖移動剤（t）、重合禁止剤（f）を加えて加熱撹拌して行うことができる。

上記（1）、（2）のうち（2）は、（E）を構成単位に加えることにより（B）の共重合率のコントロールが容易となるとともに、ポリオレフィン樹脂（F）との相溶性を高めることから好ましい方法である。

【0035】

また、共重合体（X）の形態には次のものが含まれる。

〔1〕（A）を幹とし、（B）および（C）の共重合体を枝とする、または（B）、（C）および（E）の共重合体を枝とするグラフト共重合体。

〔2〕（A）、（B）および（C）、または（A）、（B）、（C）および（E）のランダムおよび／またはブロック共重合体。

上記〔1〕の形態は、（D）、好ましくは過酸化物の存在下、（A）、（B）および（C）、または（A）、（B）、（C）および（E）を加熱溶解、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）、（B）および（C）、または（A）、（B）、（C）および（E）を加熱溶解、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。

【0036】

〔ポリオレフィン樹脂用改質剤（K）〕

本発明のポリオレフィン樹脂用改質剤（K）は、前記ポリオレフィン（A）、不飽和（ポリ）カルボン酸（無水物）（B）および1個の重合性不飽和基を有する有機スルホン酸（塩）（C）を構成単位とする共重合体（X）を含有してなる。

本発明の改質剤（K）は、後述するポリオレフィン樹脂（F）用の改質剤、とりわけ水に対する濡れ性付与剤として用いられる。

【0037】

〔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、前記改質剤（K）とポリオレフィン樹脂（F）

10

20

30

40

50

を含有してなる。

(F)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 $M_n 80,000 \sim 400,000$)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。

【0038】

(F)と(K)の組合せとしては、(F)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(F)と(K)との相溶性の観点から好ましい。例えば、(F)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。

10

(F)の M_n は、成形品の機械的強度および(K)との相溶性の観点から好ましくは $10,000 \sim 500,000$ 、さらに好ましくは $20,000 \sim 400,000$ である。

【0039】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で必要によりさらに種々の添加剤(G)を含有させることができる。

(G)としては、着色剤(G1)、難燃剤(G2)、充填剤(G3)、滑剤(G4)、帯電防止剤(G5)、分散剤(G6)、酸化防止剤(G7)および紫外線吸収剤(G8)からなる群から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。

20

【0040】

着色剤(G1)としては顔料および非カチオン染料が挙げられる。

顔料としては、無機顔料(アルミナホワイト、グラファイト等);有機顔料(アゾレーキ系等)が挙げられる。

染料としては、アゾ系、アントラキノン系等が挙げられる。

【0041】

難燃剤(G2)としては、有機難燃剤[含窒素化合物[尿素化合物、グアニジン化合物等の塩等]、含硫黄化合物[硫酸エステル、スルファミン酸、およびそれらの塩、エステル、アミド等]、含珪素化合物[ポリオルガノシロキサン等]、含リン系[リン酸エステル等]等];無機難燃剤[三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ポリリン酸アンモニウム等]等が挙げられる。

30

【0042】

充填剤(G3)としては、炭酸塩(炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等)、硫酸塩(硫酸アルミニウム等)、亜硫酸塩(亜硫酸カルシウム等)、金属硫化物(二硫化モリブデン等)、珪酸塩(珪酸アルミニウム等)、珪藻土、珪石粉、タルク、シリカ、ゼオライト、木質材料(木粉等)およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0043】

滑剤(G4)としては、ワックス(カルナバロウワックス等)、高級脂肪酸(ステアリン酸等)、高級アルコール(ステアリルアルコール等)、高級脂肪酸アミド(ステアリン酸アミド等)等が挙げられる。

40

【0044】

帯電防止剤(G5)としては、下記および米国特許第3,929,678および4,331,447号明細書に記載の、非イオン性、カチオン性、アニオン性および両性の界面活性剤が挙げられる。

(1) 非イオン性界面活性剤

アルキレンオキシド(以下AOと略記)付加型ノニオニックス、例えば疎水性基(C8~24またはそれ以上)を有する活性水素原子含有化合物[飽和および不飽和の、高級アルコール(C8~18)、高級脂肪族アミン(C8~24)および高級脂肪酸(C8~24)等]の(ポリ)オキシアルキレン誘導体(AO付加物およびポリアルキレングリコー

50

ルの高級脂肪酸モノ - およびジ - エステル) ; 多価アルコール (C 3 ~ 6 0) の高級脂肪酸 (C 8 ~ 2 4) エステルの (ポリ) オキシアルキレン誘導体 (ツイーン型ノニオニックス等) ; 高級脂肪酸 (上記) の (アルカノール) アミドの (ポリ) オキシアルキレン誘導体 ; 多価アルコール (上記) アルキル (C 3 ~ 6 0) エーテルの (ポリ) オキシアルキレン誘導体 ; およびポリオキシプロピレンポリオール [多価アルコールおよびポリアミン (C 2 ~ 1 0) のポリオキシプロピレン誘導体 (ブルニック型およびテトニック型ノニオニックス)] ; 多価アルコール (上記) 型ノニオニックス (例えば多価アルコールの脂肪酸エステル、多価アルコールアルキル (C 3 ~ 6 0) エーテル、および脂肪酸アルカノールアミド) ; 並びに、アミンオキシド型ノニオニックス [例えば (ヒドロキシ) アルキル (C 1 0 ~ 1 8) ジ (ヒドロキシ) アルキル (C 1 ~ 3) アミンオキシド] 。

10

【 0 0 4 5 】

(2) カチオン性界面活性剤

第 4 級アンモニウム塩型カチオニックス [テトラアルキルアンモニウム塩 (C 1 1 ~ 1 0 0) アルキル (C 8 ~ 1 8) トリメチルアンモニウム塩およびジアルキル (C 8 ~ 1 8) ジメチルアンモニウム塩等] ; トリアルキルベンジルアンモニウム塩 (C 1 7 ~ 8 0) (ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩等) ; アルキル (C 8 ~ 6 0) ピリジニウム塩 (セチルピリジニウム塩等) ; (ポリ) オキシアルキレン (C 2 ~ 4) トリアルキルアンモニウム塩 (C 1 2 ~ 1 0 0) (ポリオキシエチレンラウリルジメチルアンモニウム塩等) ; およびアシル (C 8 ~ 1 8) アミノアルキル (C 2 ~ 4) もしくはアシル (C 8 ~ 1 8) オキシアルキル (C 2 ~ 4) トリ [(ヒドロキシ) アルキル (C 1 ~ 4)] アンモ

20

【 0 0 4 6 】

(3) アニオン性界面活性剤

高級脂肪酸 (上記) 塩 (ラウリル酸ナトリウム等) 、エーテルカルボン酸 [E O (1 ~ 1 0 モル) 付加物のカルボキシメチル化物等] 、およびそれらの塩 ; 硫酸エステル塩 (アルキルおよびアルキルエーテルサルフェート等) 、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステルおよび硫酸化オレフィン ; スルホン酸塩 [アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジアルキルエステル型、 - オレフィン (C 1 2 ~ 1 8) スルホン酸塩、N - アシル - N - メチルタウリン (イゲポン T 型等) 等] ; 並びにリン酸エステル塩等 (アルキル、アルキルエーテルおよびアルキルフェニルエーテルホスフェート等) 。

30

【 0 0 4 7 】

(4) 両性界面活性剤 :

カルボン酸 (塩) 型アンフォテリックス [アミノ酸型アンフォテリックス (ラウリルアミノプロピオン酸 (塩) 等) 、およびベタイン型アンフォテリックス (アルキルジメチルベタイン、アルキルジヒドロキシエチルベタイン等) 等] ; 硫酸エステル (塩) 型アンフォテリックス [ラウリルアミンの硫酸エステル (塩) 、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステル (塩) 等] ; スルホン酸 (塩) 型アンフォテリックス [ペンタデシルスルホタウリン、イミダゾリンスルホン酸 (塩) 等] ; 並びにリン酸エステル (塩) 型アンフォテリックス等 [グリセリンラウリル酸エステルのリン酸エステル (塩) 等] 。

40

【 0 0 4 8 】

上記のアニオン性および両性界面活性剤における塩には、金属塩、例えばアルカリ金属

50

(リチウム、ナトリウム、カリウム等)、アルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウム等)およびⅠⅡＢ族金属(亜鉛等)の塩;アンモニウム塩;並びにアミン塩および４級アンモニウム塩が含まれる。

【0049】

分散剤(G6)としては、Mn1,000~20,000のポリマー、例えばビニル樹脂{変性ポリオレフィン[酸化ポリエチレン(ポリエチレンをオゾン等で酸化し、カルボキシル基、カルボニル基および/または水酸基等を導入したもの)等]、および上記ポリオレフィン以外のビニル樹脂[ポリハロゲン化ビニル[ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル等]、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸エステル[ポリ(メタ)アクリル酸メチル等]およびスチレン樹脂[ポリスチレン、アクリロニトリル/スチレン(AS)樹脂等]等};ポリエステル樹脂[ポリエチレンテレフタレート等]、ポリアミド樹脂[6,6-ナイロン、12-ナイロン等]、ポリエーテル樹脂[ポリエーテルサルホン等]、ポリカーボネート樹脂[ビスフェノールAとホスゲンの重縮合物等]、およびそれらのブロック共重合体等が挙げられる。

10

【0050】

酸化防止剤(G7)としては、ヒンダードフェノール化合物[p-t-アミルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ノルジヒドログアヤレチック酸(NDGA)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、2-t-ブチル-4-メトキシフェノール(BHA)、6-t-ブチル-2,4-ジメチルフェノール(24MB)、2,6-ジ-t-ブチルフェノール(26B)等];

20

【0051】

含イオウ化合物[N,N'-ジフェニルチオウレア、ジミリスチルチオジプロピオネート等];

【0052】

含リン化合物[2-t-ブチル-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-クメニルビス(p-ノニルフェニル)ホスファイト、ジオクタデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジルホスホネート等]等が挙げられる。

【0053】

紫外線吸収剤(G8)としては、サリチレート化合物[フェニルサリチレート等];ベンゾフェノン化合物[2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等];ベンゾトリアゾール化合物[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール等]等が挙げられる。

30

【0054】

ポリオレフィン樹脂組成物中の(G)全体の含有量は、該組成物の全重量に基づいて、通常20%以下、各(G)の機能発現および工業上の観点から好ましくは0.05~10%、さらに好ましくは0.1~5%である。

該組成物の全重量に基づく各添加剤の使用量は、(G1)は通常5%以下、好ましくは0.1~3%;(G2)は通常8%以下、好ましくは1~3%;(G3)は通常5%以下、好ましくは0.1~1%;(G4)は通常8%以下、好ましくは1~5%;(G5)は通常8%以下、好ましくは1~3%;(G6)は通常1%以下、好ましくは0.1~0.5%;(G7)は通常2%以下、好ましくは0.05~0.5%;(G8)は通常2%以下、好ましくは0.05~0.5%である。

40

【0055】

上記(G1)~(G8)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そのまま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。

【0056】

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(F)、(K)および必要により(G)を一括混合してポリオレフィン樹脂組

50

成物とする方法（一括法）；

（２）（Ｆ）の一部、（Ｋ）の全量、および必要により（Ｇ）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（Ｆ）および必要により（Ｇ）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。

【００５７】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物中の（Ｋ）と（Ｆ）の重量比〔（Ｋ）／（Ｆ）〕は、後述する成形品の濡れ性および機械的強度の観点から好ましくは０．１／９９．９～５０／５０、さらに好ましくは１／９９～４０／６０、とくに好ましくは１０／９０～３５／６５、最も好ましくは２０／８０～３０／７０である。

10

【００５８】

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〔「ヘンシェルミキサー」〔商品名「ヘンシェルミキサーＦＭ１５０Ｌ／Ｂ」、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」、（株）神戸製鋼所製〕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；（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。

20

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。

【００５９】

本発明の改質剤（Ｋ）、または該（Ｋ）を含有するポリオレフィン樹脂組成物は、（Ｋ）が前記スルホン酸（塩）基、カルボキシル基等を有することから、ポリオレフィン等の極性の低いプラスチック、およびポリウレタン等の極性の高いプラスチックのいずれに対しても親和性に優れるという特徴をも有する。

そのためこれら極性の異なるプラスチック同士の密着（一方が基材で他方が塗料である場合等）においては、本発明の改質剤（Ｋ）、または該（Ｋ）を含有するポリオレフィン樹脂組成物は、プラスチック成形品等のプライマー用としても適用することができる。

30

【００６０】

〔成形品、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。

本発明の成形品は、前記スルホン酸（塩）基、カルボキシル基等を有する改質剤（Ｋ）を含有することから、濡れ性に優れるとともに、後述のように極性の比較的高い塗料、インキ等との親和性にも優れる。

40

【００６１】

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

50

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。

【0062】

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。

10

【実施例】

【0063】

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。

【0064】

[ポリオレフィン(A)の製造]

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PZ A20A」、サンアロマー(株)製、Mn100,000、炭素1,000個当たりの分子末端および/またはポリマー鎖中の二重結合数0個、以下同じ。]100部を窒素雰囲気下に仕込み、気相部分に窒素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370℃で60分間熱減成を行い、ポリオレフィン(A-1)を得た。(A-1)は、炭素1,000個当たりの分子末端および/またはポリマー鎖中の二重結合数は7.5個、Mnは2,800であった。

20

【0065】

製造例2～10

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-10)を得た。結果を表1に示す。

【0066】

30

【 表 1 】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10
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	A-10
ポリオレフィン (A0) (部)	100	100	100	100	100				100	
A0-1										100
A0-2										
A0-3						100	100	100		
熱減成条件	温度 (°C)	370	370	370	370	370	370	370	370	370
	時間 (分)	60	95	10	35	60	75	20	115	5
(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)	7.5	19	0.2	2.3	7.4	8.2	1.2	38	0.05
	Mn	2,800	1,000	48,000	10,000	2,800	2,000	30,000	550	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「ウィンテックWFX6」、日本ポリプロ (株) 製、Mn150,000										

【 0 0 6 7 】

〔 ポリオレフィン樹脂用改質剤 〕
実施例 1

10

20

30

40

50

反応容器に (A - 1) 100 部、無水マレイン酸 24 部、アリルスルホン酸テトラメチルアンモニウム (C - 1) 20 部、1 - デセン (E - 1) 18.5 部、およびキシレン 100 部を仕込み、窒素置換後、窒素通気下に 130℃ まで加熱昇温して均一に溶解させた。ここに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) 0.5 部をキシレン 10 部に溶解させた溶液を 10 分間で滴下した後、キシレン還流下 3 時間撹拌を続けた。その後、減圧下 (1.5 kPa、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、共重合体 (X - 1) を含有してなるポリオレフィン樹脂用改質剤 (K - 1) を得た。(X - 1) は、スルホン酸 (塩) 基含量は 0.58、酸価は 80、Mn は 4,800 であった。

【0068】

10

実施例 2 ~ 18、比較例 1 ~ 4

実施例 1 において、表 2、表 3 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、ポリオレフィン樹脂用改質剤 (K - 2) ~ (K - 18)、(RK - 1) ~ (RK - 4) を得た。結果を表 2 および表 3 に示す。

【0069】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ポリオレフィン樹脂用改質剤		K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10	K-11	K-12	K-13	K-14	K-15
使用原料(部)	A0-1														100	
	A-1	100	100					100	100	100						100
	A-2				100	100										
	A-3															
	A-4						100						100			
	A-5			100												
	A-6										100			100		
	A-7											100				
	A-8											100				
	A-9															
	A-10															
不飽和 (ポリ)カルボン酸 (無水物)(B)	B-1	22	98	38	82	14	8			60	5		7	15	3	50
	B-2							28				5				
	B-3								16							
1個の重合性 不飽和基を有する 有機スルホン酸(塩) (C)	C-1	18						17	18			5		10		
	C-2		3								5					
	C-3			52	82					30					9	
	C-4					178				25						190
	C-5						8						8			
ラジカル開始剤 (D)	D-1	0.5		0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	0.5	0.5
	D-2		0.5								0.5		0.5			
	D-3					0.5										
	D-4															
脂肪族 不飽和 炭化水素 (E)	E-1	16.5	82.7	25.6					20.5		10	14.5		13.5		
	E-2				54.5											
	E-3						10						12.5			
	E-4								2.7							
共重合体		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15
共重合体の性状	スルホン酸(塩) 基含量	0.58	0.07	1.16	1.24	4.97	0.14	0.76	0.59	1.62	0.27	0.21	0.13	0.37	0.37	4.56
	酸価	80	197	166	216	27	36	166	79	197	23	35	31	62	37	82
	Mn	4,800	3,900	4,600	3,200	4,400	49,500	4,400	5,100	4,400	2,800	35,000	13,000	3,200	104,000	4,100
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 C-1:アリスルホン酸テトラメチルアンモニウム C-2:メタリスルホン酸アンモニウム C-3:2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸[商品名「ATBS」、東亜合成(株)製] C-4:アリスルホン酸 C-5:アルキル(C11~16)アリスルホンコハク酸ナトリウム[商品名「エレミールUS-20」、三洋化成工業(株)製]														
		D-1:ジクミルパーオキシド D-2:ジ-tert-ブチルパーオキシド D-3:1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル) [商品名「V-40」、和光純薬工業(株)製] E-1:1-デセン E-2:1-ヘキセン E-3:1-ヘキサリコンテン(C36の α -オレフィン) E-4:1-オクタデセン(C18の α -オレフィン)														

【表 3】

使用原料(部)	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	K-16	K-17	K-18	RK-1	RK-2	RK-3	RK-4
ポリオレフィン樹脂用改質剤 (A)	A0-1						
	A-1	100		100			
	A-2						
	A-3				100		
	A-4						
	A-5						
	A-6						
	A-7						
	A-8						
	A-9	100				100	
	A-10		100				100
不飽和 (ポリ)カルボン酸 (無水物)(B)	B-1	50	7	9	4	7	7
	B-2						
	B-3						
1個の重合性 不飽和基を有する 有機スルホン酸(塩)(C)	C-1						
	C-2						
	C-3						
	C-4	40	6				
	C-5						
ラジカル開始剤 (D)	D-1	0.5	0.5	0.5		0.5	
	D-2				0.5		0.5
	D-3						
脂肪族 不飽和 炭化水素 (E)	E-1	20					
	E-2						
	E-3						
	E-4						
共重合体							
共重合体の性状	スルホン酸(塩) 基含量	X-16	X-17	X-18	RX-1	RX-2	RX-3
	酸価	1.55	0.43	0.43	0	0	0
	Mn	136	35	35	47	23	37
備考: 使用原料 表2に同じ							
		4,300	1,000	74,000	3,900	52,000	1,100
							82,000

10

20

【0071】

[樹脂組成物、成形品]

実施例19～40、比較例5～14

(K-1)～(K-18)、(RK-1)～(RK-4)、市販の低分子量改質剤(RK-5)[脂肪族エステル系非イオン界面活性剤、商品名「ケミスタット1100」、三洋化成工業(株)製]、前記ポリオレフィン(A-1)、市販のポリプロピレン(F-1)[商品名「サンアロマーPL500A」、サンアロマー(株)製]、市販のポリエチレン(F-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(F-3)[商品名「サンアロマーPB222A」、サンアロマー(株)製、Mn350,000]を、表4の配合組成(部)に従って、それぞれヘンシェルミキサーで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分の条件で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。

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1～4に従って評価した。結果を表4に示す。

【0072】

<評価方法>

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。

30

40

50

3．水に対する濡れ性（単位：°）

濡れ性の評価を J I S R 3 2 5 7 に準拠して水接触角の測定を行った。水接触角が小であるほど濡れ性が良好であることを示す。

4．濡れ性の持続性（単位：°）

前記フィルムを水に浸し綿布で表面を洗った後、減圧乾燥（1 k P a、8 0 、1 時間）した。この試験片を温調（2 3 、5 0 R H %、2 4 時間）し、上記 3．と同様に水接触角を測定した。

【 0 0 7 3 】

【表 4】

	実施例																		比較例														
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
配合組成（部）	K-1	20																								100							
	K-2		20																														
	K-3			20																													
	K-4				20																												
	K-5					20														1	10												
	K-6						20																										
	K-7							20																									
	K-8								20																								
	K-9									20																							
	K-10										20																						
	K-11											20																					
	K-12												20																				
	K-13													20																			
	K-14														20					50													
	K-15															20																	
	K-16																20																
	K-17																	20															
	K-18																		20														
RK-1																										20							
RK-2																											20						
RK-3																												20					
RK-4																													20				
RK-5																														20			
A-1																															20		
F-1	80		80	80		80				80		80		80		80	80						100						80	80	80	80	
F-2		80					80				80				80									100			80						
F-3								80	80				80					80	50	99					100		80						
評価結果	耐衝撃性 (J/m)	5.2	2.8	5.3	5.1	12.5	5.6	2.8	12.6	12.5	5.1	2.9	5.6	12.3	5.6	2.6	5.3	5.0	12.9	12.5	13.0	5.6	5.6	5.7	3.0	13.0	1.5	2.8	12.6	4.9	5.5	2.5	1.2
	引張弾性率 (MPa)	1400	900	1450	1350	900	1500	900	900	900	1300	950	950	900	1500	900	1400	1300	1000	950	1000	1450	1450	1500	1000	1000	500	900	950	1250	1400	1000	700
	濡れ性(°)	68	73	62	61	58	73	67	68	60	71	71	72	70	70	59	60	69	69	65	73	65	63	98	100	101	60	85	89	87	87	60	98
	濡れ性の持続性(°)	69	73	62	62	59	72	68	69	61	73	72	74	72	72	61	62	70	69	62	73	66	63	98	100	101	60	86	90	88	87	95	98

配合組成(部)

評価結果

表 4 の結果から、本発明のポリオレフィン樹脂用改質剤（K）は、比較のものに比べ水の濡れ性等の改質効果が大きい。また、該（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かつ水に対する濡れ性、その持続性に優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明のポリオレフィン樹脂用改質剤（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適用することができる。ここにおいて、該生活資材には、例えば衣料、家具（椅子、机、ハンガー等）、趣味用品（スポーツ用品等）、園芸用品（プランター等）、日用品〔食器、玩具、文具、トイレタリー用品、衛生材料（紙おむつ、マスク等）〕等；該建材には、住宅等の建築用として用いられる資材、例えば、玄関・室内等の各種ドア、内外壁材、天井材、屋根材、断熱・遮熱材等が含まれる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-080743(JP,A)
特開平06-206951(JP,A)
特開2004-162054(JP,A)
特開2014-028941(JP,A)
特開2014-185399(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F	251/00	-	283/00
C08F	283/02	-	289/00
C08F	291/00	-	297/08
C08F	8/00	-	8/50
C08L	51/00	-	51/10