

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133866 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) *C08F 210/04* (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058773
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-069444 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相馬 陵史 (SOMA, Ryoji) [JP/JP]; 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP).
北村 和裕 (KITAMURA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番
- 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MODIFIED POLYOLEFIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 変性ポリオレフィン組成物の製造方法

(57) Abstract: A method of manufacturing a modified polyolefin composition including a step for modifying a mixture containing 10-90 parts by weight of an ethylene/propylene-1-butene copolymer and 90-10 parts by weight of polypropylene using an unsaturated compound in the presence of an organic peroxide; wherein the organic peroxide contains only dialkyl peroxide compounds, and the amount of unsaturated compound that is used is 8-35 parts by weight per 1 part by weight of organic peroxide used.

(57) 要約: エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体 10~90 重量部とポリプロピレン 90~10 重量部との混合物を、有機過酸化物の存在下、不飽和化合物で変性する工程を含む変性ポリオレフィン組成物の製造方法であって、有機過酸化物がジアルキルパーオキシド化合物のみからなり、不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量 1 重量部に対して、8~35 重量部である変性ポリオレフィン組成物の製造方法。



WO 2012/133866 A1

明 細 書

変性ポリオレフィン組成物の製造方法

5 技術分野

本発明は、変性ポリオレフィン組成物の製造方法に関する。

背景技術

特開 2 0 1 0 - 4 3 1 6 3 号公報には、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体と
10 プロピレン単独重合体とを 5 5 : 4 5 (質量部) の割合で混練したマスターバッチペレッ
ト 1 0 0 質量部に、無水マレイン酸 2 . 0 質量部、有機過酸化物 (ビス (t -ブチルパー
オキシイソプロピル) ベンゼン、化薬アクゾ (株) 製、商品名 : パーカドックス 1 4 R P)
0 . 1 5 質量部、および、有機過酸化物 (ジセチル パーオキシジカルボネート、化薬ア
15 クゾ (株) 製、商品名 : パーカドックス 2 4) 0 . 5 6 質量部を加え、均一に予備混合し
た後、2 軸押出機 (日本プラコン (株) 製、L / D = 3 2) を用いて、2 5 0 ° C、スクリ
ュー回転数 1 5 0 r p m の条件で混練押出して、変性非晶性オレフィン重合体マスターバ
ッチを得る変性ポリオレフィン組成物の製造方法が記載されている。

発明の開示

20 本発明は、
< 1 > エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体 1 0 ~ 9 0 重量部とポリプロピレン
9 0 ~ 1 0 重量部との混合物を、有機過酸化物の存在下、不飽和化合物で変性する工程を
含む変性ポリオレフィン組成物の製造方法であって、
有機過酸化物がジアルキルパーオキサイド化合物のみからなり、
25 不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量 1 重量部に対して、8 ~ 3 5 重量部であ
る変性ポリオレフィン組成物の製造方法 ;
< 2 > 有機過酸化物の使用量が、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプ
ロピレンとの合計 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量部である < 1 > に記載の
製造方法 ;
30 < 3 > ジアルキルパーオキサイド化合物が、ビス (t e r t -ブチルパーオキシイソプ
ロピル) ベンゼンである < 1 > または < 2 > に記載の製造方法 ;
< 4 > 不飽和化合物の使用量が、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプ
ロピレンとの合計 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 1 5 重量部である < 1 > ~ < 3 > のい
ずれかに記載の製造方法 ;
35 < 5 > < 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の製造方法により得られる変性ポリオレフィ
ン組成物 ;

<6> <5>に記載の変性ポリオレフィン組成物を含む電線被覆材組成物；を提供するものである。

発明を実施するための形態

5 <本発明の変性ポリオレフィン組成物の製造方法>

本発明の変性ポリオレフィン組成物の製造方法は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体10～90重量部とポリプロピレン90～10重量部との混合物を、有機過酸化物の存在下、不飽和化合物で変性する工程を含む変性ポリオレフィン組成物の製造方法であって、有機過酸化物がジアルキルパーオキサイド化合物のみからなり、不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量1重量部に対して、8～35重量部である変性ポリオレフィン組成物の製造方法である。

エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体10～90重量部とポリプロピレン90～10重量部との混合物は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体40～60重量部とポリプロピレン60～40重量部との混合物であることが好ましい。エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの混合物の合計量は、100重量部である。

変性する工程は、有機溶媒中で行うこともできるし、また、有機溶媒の存在下でも行うことができるが、有機溶媒の存在量が、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンの合計量100重量部に対して5重量部以下の条件下で行なうことが好ましい。

20 <エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体>

エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体は、例えば、特許第3777203号、国際公開第2004/087775号、特開平11-140238号公報等に記載された公知の方法によって製造することができる。

エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体は、市販されているものを用いることもできる。

<ポリプロピレン>

ポリプロピレンは、例えば、バルク法、気相等の公知の方法によって製造することができる。

プライムポリプロの各種グレード（商品名、(株)プライムポリマー製）、ノバテックの各種グレード（商品名、(株)日本ポリプロ製）、ノーブレンの各種グレード（商品名、住友化学(株)製）などの市販されているポリプロピレンを用いることもできる。

35 <未変性の混合物>

エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとを混合することにより

未変性の混合物を得ることができる。未変性の混合物としては、ペレットをブレンドした混合物およびペレットを混練した混合物が挙げられる。ペレットをブレンドする方法としては、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ブレンダー、袋にペレットを入れて振り混ぜることによる手動混合等の公知のブレンド方法が挙げられる。ペレットを混練する場合は、バンバリーミキサー、プラストミル、ブラベンダープラストグラフ、一軸、二軸または多軸の押出機等の公知の混練手段を用いることができる。

<不飽和化合物>

不飽和化合物としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸類が挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸類としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸（マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等）、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル（マレイン酸メチル、イタコン酸メチル、シトラコン酸メチル等）、および、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物（無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等）が挙げられる。二種以上の α 、 β -不飽和カルボン酸類を組み合わせ使用することもできる。

なかでも、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

不飽和化合物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.5~15重量部であることが好ましい。未反応の不飽和化合物の存在に起因する変性ポリオレフィン組成物の変色を抑制しつつ、変性が良好に進行するという観点から、不飽和化合物の使用量は、0.5~15重量部であることが好ましい。また、不飽和化合物の使用量は、1.2~5重量部であることがより好ましく、1.5~4重量部であることがさらに好ましい。

不飽和化合物の使用量は、有機過酸化物の使用量1重量部に対して、8~35重量部である。つまり、有機過酸化物の使用量と有機過酸化物の使用量の重量比（有機過酸化物の使用量：有機過酸化物の使用量）は、1：8~1：35である。不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量1重量部に対して8重量部より少ないと、変性ポリオレフィン組成物がべたつき易く、不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量1重量部に対して35重量部より多いと、二軸押出機で変性する場合、ペレットおよび粉末原料をヘンシェルミキサー等で配合した後、ホッパー内で原料が分級しやすい。また、不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量1重量部に対して、9~35重量部であることが好ましく、9~32重量部であることがより好ましい。

<有機過酸化物>

有機過酸化物は、ジアルキルパーオキシド化合物のみからなる。ジアルキルパーオキシド化合物としては、ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジ

クミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3が挙げられ、ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼンが好ましい。

- 5 ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼンとして、市販されているものを用いることができ、市販されているものとしては、パーカドックス14RP (商品名、化薬アクゾ (株) 製) およびパーカドックス14RG (商品名、化薬アクゾ (株) 製) が挙げられる。

- 10 有機過酸化物は、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン類、流動パラフィン等の脂肪族炭化水素、キシレンやエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シリカや炭酸カルシウム等の無機化合物、水、等の希釈剤で希釈して用いることもできる。

- 15 有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、通常0.01~0.5重量部である。使用量が0.01~0.5重量部であると、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンの減成を抑制しつつ、変性が良好に進行する。また、有機過酸化物の使用量は、0.05~0.2重量部であることが好ましい。

<変性方法>

- 20 本発明の変性ポリオレフィン組成物の製造方法では、例えば、未変性の混合物、不飽和化合物および有機過酸化物を混合して、混練することにより変性ポリオレフィンを製造する。

混合手段としては、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ブレンダー、および、袋に原料を入れて振り混ぜることによる手動混合が挙げられる。

- 25 混練手段としては、バンバリーミキサー、プラストミル、ブラベンダープラストグラフ、一軸、二軸または多軸の押出機等の公知の混練手段が挙げられる。一軸、二軸または多軸押出機を用い、予め十分に混合した未変性の混合物と、不飽和化合物および有機過酸化物とを押出機の供給口より供給して混練を行う方法は、連続生産が可能であり、生産性が向上するという観点から好ましい。また、混練は、温度を100~300℃に設定して行うことが好ましい。

- 30 本発明の変性ポリオレフィン組成物の製造方法で用いられる一軸、二軸または多軸の押出機は、熔融混練部、反応部および冷却部を有する。熔融混練部は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリプロピレン、不飽和化合物および有機過酸化物を熔融し、混練する部位であり、良好に変性を進行させるためには熔融混練部にて十分均一に熔融混練する必要がある。これは、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリプロピレン、不飽和化合物および有機過酸化物が互いに反応しない程度の温度に保ち、かつ高回転
35 で混練することで達成される。また、スクリー構成は汎用型の浅溝タイプまたは深溝タ

イブからなるスクリーエlementを主体とし、必要に応じて後述のニーディングエlementの使用も可能である。

反応部は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンが不飽和化合物で変性される部位である。スクリー構成は汎用型の浅溝タイプまたは深溝タイプからなるスクリーエlementを主体とし、必要に応じてニーディングエlementの使用も可能である。

冷却部は、変性後のポリオレフィン組成物を冷却する部位であり、冷却部にて十分に冷却されることにより、変性ポリオレフィン組成物の粘度が高くなり、裁断機にて裁断し易くなる。そのため、冷却部の長さを十分に長くする、温度を低くするといった押出機内におけるポリオレフィン組成物の滞留時間を長くする工夫が必要となる。スクリー構成はスクリーエlementを主体とし、必要に応じてニーディングエlementの使用も可能である。

これらの部位の役割を十分に発揮させるためには、一軸、二軸または多軸の押出機の直径(D)に対する全体長(L)の比(全体長(L)/直径(D))が、30~100、好ましくは40~90である必要がある。この範囲では、各部位の目的を達成することが容易になり、目的とする変性ポリオレフィン組成物を得ることができる。また、この範囲では、軸回転数を上げた際の機械の摩耗を抑えることができる。

反応部においてエチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンが不飽和化合物で変性されるためには、反応部が十分な長さを有することが好ましい。反応部の長さは、一軸、二軸または多軸の押出機の全体長の25%~55%であることが好ましく、30%~50%であることがより好ましい。同様に、反応部をニーディングエlementが十分に占有していることが好ましく、その占有率(反応部内ニーディングエlement総長さ/反応部長さ)が30%~90%であることが好ましく、40%~80%であることがより好ましい。これらの範囲では、変性が十分に進行し、また、内容物の搬送が容易となり、高温下における過剰な混練により、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンが減成することが抑制される。

反応部のニーディングエlementとは、複数のパドル型円盤が右方向にずれて重なったニーディングディスクライト、複数のパドル型円盤が左方向にずれて重なったニーディングディスクレフト、パドル型円盤が90度ずつずれて重なったニーディングディスクニュートラル、スクリーの山を切り欠いたミキシングスクリー、および、逆ミキシングスクリーのことを指す。また、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンの搬送促進、充填率の向上のために、必要に応じてスクリーエlementを使用してもよい。また、各エlementのL/D(エlement長/直径)は、好ましくは0.5~2.0である。この範囲では、高温下における過剰な混練によりエチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンが減成することが抑制される。また、この範囲では、ニーディングエlementの組み合わせのバリエーションが豊富になり、反応部の目

的をより十分に果たすことができる。ニーディングエレメントの組み合わせは任意である。

反応部の温度は、好ましくは100～300℃、さらに好ましくは120～260℃である。この範囲では、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体およびポリプロピレンの溶融が十分進行し、変性が十分に進行する。また、この範囲では、熱によるエチレン・

溶融混練部、冷却部におけるスクリュウエレメントとは、スクリュウ、逆スクリュウを指す。各エレメントのネジ山の条数は任意であるが、好ましくは3条以下である。この範囲では、搬送能力が高くなる。また、各エレメントのL/D（エレメント長/直径）は好ましくは2.0以下である。この範囲では、スクリュウエレメントの組み合わせのバリエーションが豊富になり、溶融混練部および冷却部の目的を十分に果たすことができる。一軸、二軸または多軸の押出機の回転数は200rpm以上であることが望ましい。この範囲では、各部位における役割を十分に発揮させることができる。

さらに、一軸、二軸または多軸の押出機には、必要に応じて脱気部などを有する。

また、変性ポリオレフィン組成物を裁断してペレットを調製する際は、ストランドカット、水中カット等の公知の方法が使用できる。

<変性ポリオレフィン組成物>

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物は、不飽和化合物による変性量が、変性ポリオレフィン組成物100重量部に対して0.1～10重量部であることが好ましい。不飽和化合物による変性量が、0.1～10重量部であることにより、無極性の基材、低極性の基材および高極性の基材等の多様な基材への付着力が向上する。また、不飽和化合物による変性量は、0.4～3重量部であることがより好ましく、0.5～2重量部であることが特に好ましい。

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物の変性量は以下のようにして測定することができる。変性ポリオレフィン組成物1.0gをキシレン20mlに溶解し、得られる溶液をメタノール300mlに攪拌しながら滴下して変性ポリオレフィン組成物を沈殿させる。沈殿させた変性ポリオレフィン組成物を80℃で8時間真空乾燥させた後、熱プレスして、厚さ100μmのフィルムを作製する。作製したフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し、1780cm⁻¹付近の吸収から変性量を求める。

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物の重量平均分子量は、10,000～1,000,000、好ましくは50,000～500,000である。重量分子量分布は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（例えば、Waters社製150C/GPC装置等）により測定することができる。GPC法の測定条件の一例を示せば、溶出温度は140℃であり、使用カラムは、例えば、昭和電工社製Shodex Packed Column A-80M、分子量標準物質は、ポリスチレン

(例えば、東ソー社製、分子量68-8,400,000)が用いられる。約5mgの重合体または組成物を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解し、約1mg/mlの濃度の測定サンプル溶液を調製し、調製した溶液400 μ lを注入し、溶出溶媒の流速を1.0ml/minとし、屈折率検出器により検出する。

5

本発明の変性ポリオレフィン組成物の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物のメルトフローレート(MFR)の値を、JIS K 7210に準拠し、メルトインデкса(L217-E14011、テクノ・セブン社製)を用いて、230 $^{\circ}$ C、2.16kgfの条件下で測定すれば、通常0.1~200g/10min、好ましくは1~150g/10min、より好ましくは10~100g/10min、特に好ましくは25~90g/10minである。

10

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物の温度135 $^{\circ}$ Cにおけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ は、生産安定性の観点から、好ましくは0.05~10dl/gであり、より好ましくは0.1~7dl/gであり、さらに好ましくは0.3~5dl/gである。

15

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物は、多様な基材への密着性、他の有機成分との相溶性および無機成分の分散性にも優れる。

本発明の製造方法によれば、有機過酸化物として、保存安定性が不十分なジセチルパーオキシジカルボネートを用いることなく、変性ポリオレフィン組成物を得ることができる。

20

また、本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物からなるペレットは、べたつき(tackiness)が少なく、ペレットの互着が起こりにくく、計量時のハンドリング性や、他成分と混合する際の均一分散性に優れる。

25 <変性ポリオレフィン組成物の用途>

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物は、さらに、ベース樹脂および/またはフィラーを含有する組成物として好適に用いられる。

本発明の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物は、接着剤、塗料、粘着材料、電線被覆材、フィルム、シート、パイプのような分野に好適に用いられ、電線被覆材分野に特に好適である。

30

ベース樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレン共重合体が挙げられる。ポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレンおよびブロックポリプロピレンが挙げられる。エチレン共重合体としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン-エチルアクリレート共重合体が挙げられる。フィラーとしては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水和物、メラミンシアヌレート、カーボンブラック、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、タルク、クレイ、マイカ、

35

ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムが挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。例中の部および%は、特に断らないかぎり重量基準を意味する。

[実施例1：変性ポリオレフィン組成物（A-1）の製造]

ポリプロピレン45重量部（住友化学（株）製、商品名：FS2011DG3）と、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体55重量部（エチレン単位54モル%、プロピレン単位7モル%、1-ブテン単位39モル%）とを混練してマスターバッチペレットを事前に準備し、当該マスターバッチペレット100重量部に、無水マレイン酸1.5重量部およびパーカドックス14RP希釈混合物[パーカドックス14RP（化薬アクゾ（株）製、ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン）を、ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンの含有量が8%となるように、ポリプロピレン粉末で希釈することにより調製]2重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.16重量部）をヘンシェルミキサーにて混合した後、L/Dが52.5の2軸押出機TEX44（日本製鋼所（株）製）に投入し、240℃、320rpmにて混練した後、水中カットすることでペレット形状の変性ポリオレフィン組成物（A-1）を得た。（A-1）のMFRは88g/10minであり、変性量は0.75重量%であった。

[実施例2：変性ポリオレフィン組成物（A-2）の製造]

パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.5重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.12重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-2）を得た。（A-2）のMFRは56g/10minであり、変性量は0.56重量%であった。

[実施例3：変性ポリオレフィン組成物（A-3）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.5重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.12重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-3）を得た。（A-3）のMFRは73g/10minであり、変性量は0.80重量%であった。

[実施例4：変性ポリオレフィン組成物（A-4）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2.5重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.08重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-4）を得た。（A-4）のMFRは53g/10minであり、変性量は0.74重量%であった。

[実施例5：変性ポリオレフィン組成物（A-5）の製造]

無水マレイン酸の使用量を1.73重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.3重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.104重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-5）を得た。（A-5）のMFRは61g/10minであり、変性量は0.67重量%であった。

[実施例6：変性ポリオレフィン組成物（A-6）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2.00重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.0重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.08重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-6）を得た。（A-6）のMFRは55g/10minであり、変性量は0.59重量%であった。

[実施例7：変性ポリオレフィン組成物（A-7）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2.50重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.5重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.12重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-7）を得た。（A-7）のMFRは66g/10minであり、変性量は0.73重量%であった。

[実施例8：変性ポリオレフィン組成物（A-8）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2.27重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.7重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.136重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-8）を得た。（A-8）のMFRは83g/10minであり、変性量は0.85重量%であった。

[実施例9：変性ポリオレフィン組成物（A-9）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2.3重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用

量を1.2重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.096重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（A-9）を得た。（A-9）のMFRは57 g/10minであり、変性量は0.78重量%であった。

5

[比較例1：変性ポリオレフィン組成物（B-1）の製造]

無水マレイン酸の使用量を2.00重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.90重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.152重量部）に変更し、
10 さらに、パーカドックス24FL（ジセチル パーオキシジカルボネート、化薬アクゾ（株）製）0.56重量部を混合した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（B-1）を得た。（B-1）のMFRは46 g/10minであり、変性量は0.73重量%であった。

15 [参考例1：変性ポリオレフィン組成物（C-1）の製造]

無水マレイン酸の使用量を1.00重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を1.9重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.152重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（C-1）を得た。（C-1）
20 のMFRは78 g/10minであり、変性量は0.50重量%であった。

[参考例2：変性ポリオレフィン組成物（C-2）の製造]

無水マレイン酸の使用量を1.00重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を2重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体
25 とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.16重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（C-2）を得た。（C-2）のMFRは56 g/10minであり、変性量は0.48重量%であった。

[参考例3：変性ポリオレフィン組成物（C-3）の製造]

無水マレイン酸の使用量を1.20重量部に、パーカドックス14RP希釈混合物の使用量を2.4重量部（有機過酸化物の使用量は、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.192重量部）に変更した以外は実施例1と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（C-3）を得た。（C-3）
30 のMFRは120 g/10minであり、変性量は0.7重量%であった。

35

[参考例4：変性ポリオレフィン組成物（C-4）の製造]

エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体（エチレン単位54モル%、プロピレン単位7モル%、1-ブテン単位39モル%）100重量部に、無水マレイン酸5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド（東京化成工業（株）製）2重量部、キシレン616重量部を、攪拌容器に投入した。得られた混合物を、140℃で5時間加熱、攪拌した。

5 得られた反応混合物をアセトンに滴下し、洗浄後、120℃、0.1MPaで、1日減圧乾燥して、変性ポリオレフィン組成物（C-4）を得た。（C-4）のMFRは3.2g/10minであり、変性量は0.54重量%であった。

[参考例5：変性ポリオレフィン組成物（C-5）の製造]

- 10 無水マレイン酸の使用量を35重量部に変更した以外は参考例4と同様に実施して、変性ポリオレフィン組成物（C-5）を得た。（C-5）のMFRは1.1g/10minであり、変性量は3.48重量%であった。

<流下時間測定>

- 15 得られたペレット形状の変性ポリオレフィン組成物330gを、23℃・相対湿度50%の条件下、足部にゴム栓をしたポリプロピレン製ロート（（株）相互理化学硝子製作所製、ロート径：180mm、足外径：43mm）に充填した。ゴム栓を取り去ってから変性ポリオレフィン組成物全量が落ち終わるまでの時間を計測し、計測した時間を流下時間とした。流下時間が短いほどべたつきが少ないことを意味する。結果を表1に示す。

[表 1]

	変性ポリオレフィン組成物	有機過酸化物の使用量 1 重量部に対する不飽和化合物の使用量 (重量部)	流下時間 (sec)
実施例 1	A-1	9.4	4
実施例 2	A-2	12.5	3
実施例 3	A-3	16.7	2
実施例 4	A-4	31.3	2
実施例 5	A-5	16.6	2
実施例 6	A-6	25.0	2
実施例 7	A-7	20.8	2
実施例 8	A-8	16.7	2
実施例 9	A-9	24.0	2
比較例 1	B-1	2.8	3
参考例 1	C-1	6.6	13
参考例 2	C-2	6.3	14
参考例 3	C-3	6.3	14

実施例によれば、ジセチル パーオキシジカルボネートを使用することなく、べたつきが少ない変性ポリオレフィン組成物を得ることができた。

- 5 また、参考例 1～3 から、ジセチル パーオキシジカルボネートを使用しなければ、変性ポリオレフィン組成物はべたつきが発生し、互着防止剤をさらに使用する必要が生じるが、有機過酸化物の使用量 1 重量部に対する不飽和化合物の使用量を 8～35 重量部とすることによって、べたつきが少ない変性ポリオレフィン組成物を得ることができた。

10 <変性ポリオレフィン組成物の使用>

得られた変性ポリオレフィン組成物の使用例を示す。例中の部および%は、特に断らないかぎり重量基準を意味する。

[使用例 1：変性ポリオレフィン組成物の使用 (D-1)]

- 15 ポリプロピレン 90 重量部 (住友化学 (株) 製、商品名：ノーブレン AH630) と、変性ポリオレフィン組成物 (A-9) 10 重量部とを混合することにより得られた混合物 100 重量部と、水酸化マグネシウム 30 重量部 (協和化学工業 (株) 製、商品名：キスマ 5A) および樹脂安定剤 0.5 重量部 (チバ・ジャパン (株) 製、商品名：Irganox 1010) とを、ラボプラスミル 4C150 型 (ミキサ R60 型) ((株) 東洋精機製)

に投入し、210℃、100rpmにて混練した後、プレス機を用いてプレスすることにより、シート状の組成物(D-1)を得た。混練10分後のトルク値は6.26[N・m]であった。該組成物は電線被覆材組成物に好適である。

5 [使用例2：変性ポリオレフィン組成物の使用(D-2)]

水酸化マグネシウムの使用量を100重量部に変更すること以外は使用例1と同様に実施することにより、組成物(D-2)を得る。混練10分後のトルク値は6.51[N・m]であった。該組成物は電線被覆材組成物に好適である。

10 [使用例3：変性ポリオレフィン組成物の使用(D-3)]

ポリプロピレン90重量部(住友化学(株)製、商品名：ノーブレンAH630)と、変性ポリオレフィン組成物(A-9)10重量部とを混合することにより得られた混合物100重量部と、水酸化マグネシウム100重量部(協和化学工業(株)製、商品名：キスマ5A)および樹脂安定剤0.5重量部(チバ・ジャパン(株)製、商品名：Irganox1010)とを、ラボプラストミル4C150型(ミキサR60型)((株)東洋精機製)に投入し、190℃、100rpmにて混練した後、プレス機を用いてプレスすることにより、シート状の組成物(D-3)を得た。混練10分後のトルク値は15.30[N・m]であった。該組成物は電線被覆材組成物に好適である。

20 [使用例4：変性ポリオレフィン組成物の使用(D-4)]

変性ポリオレフィン組成物を(C-4)に変更した以外は使用例1と同様に実施して、組成物(D-4)を得た。混練10分後のトルク値は18.05[N・m]であった。該組成物は電線被覆材組成物に好適である。

25 [使用例5：変性ポリオレフィン組成物の使用(D-5)]

変性ポリオレフィン組成物を(C-5)に変更した以外は使用例1と同様に実施して、組成物(D-4)を得た。混練10分後のトルク値は20.10[N・m]であった。該組成物は電線被覆材組成物に好適である。

30 産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、べたつきの少ないペレットを調製しやすい変性ポリオレフィン組成物を容易に製造することができる。

請 求 の 範 囲

- 5 1. エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体10～90重量部とポリプロピレン90～10重量部との混合物を、有機過酸化物の存在下、不飽和化合物で変性する工程を含む変性ポリオレフィン組成物の製造方法であって、
有機過酸化物がジアルキルパーオキサイド化合物のみからなり、
不飽和化合物の使用量が、有機過酸化物の使用量1重量部に対して、8～35重量部である変性ポリオレフィン組成物の製造方法。
- 10 2. 有機過酸化物の使用量が、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.01～0.5重量部である請求項1に記載の製造方法。
3. ジアルキルパーオキサイド化合物が、ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンである請求項1または2に記載の製造方法。
- 15 4. 不飽和化合物の使用量が、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体とポリプロピレンとの合計100重量部に対して、0.5～15重量部である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により得られる変性ポリオレフィン組成物。
- 20 6. 請求項5に記載の変性ポリオレフィン組成物を含む電線被覆材組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/00(2006.01)i, C08F110/06(2006.01)i, C08F210/04(2006.01)i, C08L23/26(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)

C08F8/00-8/50, C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/18, C08L23/00-23/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-321098 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims 1 to 7; paragraphs [0001], [0013], [0021], [0108], [0114], [0217] to [0231], [0239]; examples; tables 1 to 6 (Family: none)	1, 2, 4-6 3
Y	JP 2002-97284 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims 1 to 14; paragraphs [0001], [0008], [0075], [0084], [0085], [0092] to [0094], [0102], [0133]; examples; table 1 (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2012 (01.06.12)Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-308667 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 November 2007 (29.11.2007), entire text & US 2008/0220193 A1 & EP 1900758 A1 & WO 2006/123759 A1 & KR 10-2008-0021670 A & CN 101189269 A & KR 10-2010-0052571 A & KR 10-2010-0053698 A & SG 162742 A & SG 162743 A & CN 101838363 A & CN 101851312 A & KR 10-2011-0042135 A & KR 10-2011-0044337 A	1-6
A	JP 2002-97228 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 April 2002 (02.04.2002), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-191857 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July 2000 (11.07.2000), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/00(2006.01)i, C08F110/06(2006.01)i, C08F210/04(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/00-8/50, C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/18, C08L23/00-23/36

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 2007-321098 A（三井化学株式会社）2007.12.13, 請求項1～請求項7, 段落【0001】、【0013】、【0021】、【0108】、【0114】、【0217】～【0231】、【0239】、実施例, 表1－表6（ファミリーなし）	1, 2, 4-6 3
Y	JP 2002-97284 A（三井化学株式会社）2002.04.02, 請求項1～請求項14, 段落【0001】、【0008】、【0075】、【0084】、【0085】、【0092】～【0094】、【0102】、【0133】、実施例, 表1（ファミリーなし）	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 5 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-308667 A (三井化学株式会社) 2007. 11. 29, 文献全体 & US 2008/0220193 A1 & EP 1900758 A1 & WO 2006/123759 A1 & KR 10-2008-0021670 A & CN 101189269 A & KR 10-2010-0052571 A & KR 10-2010-0053698 A & SG 162742 A & SG 162743 A & CN 101838363 A & CN 101851312 A & KR 10-2011-0042135 A & KR 10-2011-0044337 A	1-6
A	JP 2002-97228 A (三井化学株式会社) 2002. 04. 02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-191857 A (三井化学株式会社) 2000. 07. 11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6