

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-204681

(P2007-204681A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 255/02 (2006.01)	C08F 255/02	4J002
C08F 110/06 (2006.01)	C08F 110/06	4J026
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00 D	4J038
C09D 151/06 (2006.01)	C09D 151/06	4J100
C08L 51/06 (2006.01)	C08L 51/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2006-27522 (P2006-27522)
 (22) 出願日 平成18年2月3日(2006.2.3)

(71) 出願人 502368059
 日本製紙ケミカル株式会社
 東京都千代田区五番町5番地1
 (71) 出願人 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 藤野 謙一
 山口県岩国市飯田町2丁目8番地1
 (72) 発明者 南 裕
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 Fターム(参考) 4J002 BN031 FD316 GH00 GH01 GJ01
 HA04 HA05 HA07 HA08

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質プロピレン系重合体の製造方法、その製造方法により得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体からなる組成物

(57) 【要約】

【課題】 改質プロピレン系重合体の製造方法、その製造方法により得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体を含む組成物、ポリオレフィン樹脂の表面処理剤、プライマーを提供する。

【解決手段】 下記(a)～(h)を満たすプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸を用いて改質処理する改質プロピレン系重合体の製造方法、該製造方法により得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体を含む組成物、ポリオレフィン樹脂の表面処理剤、プライマーである。(a) mmmmが40～50モル%、(b) $[r r r r / (1 - mmmm)] \leq 0.05$ 、(c) r m r mが2.5モル%以上、(d) $m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、(e) Mw/Mnが2.5以下、(f) Mwが50, 000～200, 000、(g) $[\eta]$ が1.5デシリットル/g、(h) Tmが65～85℃

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a) ～ (h) を満たすプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸 (1) を用いて改質処理 (2) をすることを特徴とする改質プロピレン系重合体の製造方法。

(a) メソペンタッド分率 [m m m m] が 40 ～ 50 モル%

(b) ラセミペンタッド分率 [r r r r] と [1 - m m m m] が次の関係式を満たし、

$$[r r r r] / [1 - m m m m] \leq 0.05$$

(c) ラセミメソラセミメソペンタッド分率 [r m r m] が 2.5 モル% 以上

(d) メソトリアド分率 [m m]、ラセミトリアド分率 [r r] 及びトリアド分率 [m r] が次の関係式を満たし、

$$m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$$

(e) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 2.5 以下

(f) GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 50,000 ～ 200,000

(g) テトラリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 [η] が 0.5 ～ 1.5 デシリットル/g

(h) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気 220℃で3分間保持し、25℃に急速に冷却し50分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ〔融点 (T_m)〕が 65 ～ 85℃

(1) 有機酸：不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体 (1-1)、及び下記一般式 (I) で示される (メタ) アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上の化合物を 20 質量% 以上含む (メタ) アクリル酸化合物 (1-2) の混合物で、(1-1) と (1-2) の質量比が 1 : 20 ～ 20 : 1



〔式 (I) 中、 R_1 は H 又は CH_3 、 R_2 は C_nH_{2n+1} 、 n は 8 ～ 18 の整数を示す。〕

(2) 改質処理条件：加熱溶融した上記プロピレン単独重合体にラジカル開始剤と上記有機酸を添加して、100 ～ 250℃でグラフト改質する

【請求項 2】

下記 (1) ～ (3) を満たす請求項 1 に記載の製造方法により得られた改質プロピレン系重合体。

(i) プロピレン連鎖部のメソペンタッド分率 [m m m m] が 40 ～ 50 モル% で、メソトリアド分率 [m m]、ラセミトリアド分率 [r r] 及びトリアド分率 [m r] が次の関係式を満たす。

$$m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$$

(j) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 2.5 以下で、かつ重量平均分子量 (M_w) が 50,000 ～ 100,000

(k) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気 220℃で3分間保持し、25℃に急速に冷却し50分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ〔融点 (T_m)〕が 65 ～ 85℃

【請求項 3】

請求項 2 に記載の改質プロピレン系重合体と有機溶剤とを含む改質ポリオレフィン系重合体組成物。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の改質プロピレン系重合体と水とを含む改質ポリオレフィン系重合体組成物。

【請求項 5】

請求項 2 に記載の改質プロピレン系重合体を含むポリオレフィン樹脂の表面処理剤。

【請求項 6】

請求項 2 に記載の改質プロピレン系重合体を含むプライマー。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改質プロピレン系重合体の製造方法、該製造方法により得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体を含む組成物に関するものである。

詳しくは、高付着力を有する塗料として、またポリオレフィン向けプライマー、例えば、塗料とポリオレフィンなどとの密着性を向上させた塗料を得るための改質剤として、或いはポリオレフィンの表面処理剤などとして有用な改質プロピレン系重合体を効率よく製造する方法、及び該製造方法により得られた改質プロピレン系重合体に関するものである。

10

また、該改質プロピレン系重合体を含む組成物、ポリオレフィン樹脂の表面処理剤、プライマーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリオレフィンを塩素化して得られる樹脂が、有機溶剤に溶解し優れた性質を持っていることから、工業的に生産され多方面で使用されている。

ポリオレフィンを塩素化する方法は種々知られている。

大別すると、ポリオレフィンを懸濁液として塩素化する方法（例えば、特許文献1）、ポリオレフィンを溶液として塩素化する方法（例えば、特許文献2）、ポリオレフィンバルクを塩素化する方法（例えば、特許文献3）に分けられる。

20

懸濁液で塩素化する方法は、ポリオレフィンを微粒子化し、水に懸濁させて紫外線の照射又はラジカル発生剤を添加して、塩素ガスを吹き込むことにより行われ、塩素化終了後塩素化ポリオレフィンは水と分離し乾燥される。

溶液で塩素化する方法は、塩素に対して不活性な塩素系有機溶剤、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエタン等にポリオレフィンを溶解させ、紫外線の照射又はラジカル発生剤を添加して、塩素ガスを吹き込んで塩素化し、生成物から溶剤を分離して塩素化ポリオレフィンを得る。

また、炭化水素系の溶剤を用いた手法も公知である（例えば、特許文献4）。

バルクで塩素化する方法は、流動床等により粉末状のポリオレフィンを塩素ガスと接触させて塩素化を行うものである。

30

塩素含有量の高い塩素化ポリオレフィンは、耐候性が優れることから屋外建造物の防食塗料として使用され、塩素含有量の低いものは、ポリオレフィンに付着することからポリオレフィンフィルム用インキやポリオレフィン成型体の塗装用プライマーなどに使用されている。

しかしながら、塩素化ポリオレフィンは、リサイクルや焼却に伴い有害物質が発生し、問題が多い。

また、ポリオレフィンへの密着性、付着性、接着性も低温焼付け時には不十分であった。

【0003】

近年、上記問題点に対して、塩素のようなハロゲンを含有しない樹脂として、ポリオレフィンをグラフト変性した変性オレフィン系重合体を塗料などの材料として使用する技術が提案されている。

40

例えば、ポリオレフィンなどに高接着性、高強度、軟質性等の物性を付与することができ、高接着性を有するシーラント用途、更には、無機フィラーなどとの相溶特性の向上したポリオレフィンを与えるなどの用途に有用な塩素を含有しない改質剤が提案されているが（例えば、特許文献5）、塗料、プライマー、表面改質剤等に必要とされる耐溶剤性、耐水性などの性能についての言及はない。

また、ハロゲンを含まず、溶解性に優れ、結晶性のプロピレン重合体基体に対し、良好な接着性、塗装性を付与し得るとされるグラフト変性ポリプロピレン系重合体が開示されているが（例えば、特許文献6）、耐溶剤性及び低温焼付け塗装性の面では、十分な改良

50

はなされていない。

ポリオレフィンをグラフト改質する方法として種々の方法が知られており（例えば、特許文献5、6）、例えば、ポリオレフィンを有機溶媒に溶解し、加熱撹拌を行いながらラジカル開始剤とモノマーを添加して反応させる溶液法や、ポリオレフィンを押出機やニーダー等の反応装置中で加熱溶融し、混練しながらラジカル開始剤とモノマーを添加して反応させる溶融法が知られている。

しかし、上記の反応方法にはそれぞれ長所と短所があることも一般に知られている。

溶液法の場合、均一な反応が可能であり、また β 切断と呼ばれるポリオレフィンの分子量低下反応も起こりにくいことから、各種物性に優れた改質ポリオレフィンを得るのに適している。

10

しかし、使用できる溶剤に限られるか、あるいは溶媒置換、固形化、溶剤回収等の工程が必要となるため、装置面、経済面で不利になる。

逆に、溶融法の場合には、装置面、経済面で有利であるものの、従来の技術では不均一な反応となりやすく、また β 切断による分子量低下も避けられないため、得られる改質ポリオレフィンの物性は溶液法に及ばない。

上記の溶融法における短所を改善する方法として、スチレン、ジシクロペンタジエン等の反応助剤の併用により、モノマーのグラフト率を向上させたり、分子量低下を抑える技術（例えば、特許文献7）や、アクリル酸の長鎖アルキルエステルをモノマーと併用する技術（例えば、特許文献8）が提案されている。

しかし、従来のポリオレフィンを原料として溶融法でグラフト改質した場合、これらの技術を用いても溶液法で得られる改質ポリオレフィンに物性が及ばない。

20

また、近年の環境問題の高まりの中、改質ポリオレフィンの分野でも溶剤系から水系への移行が強く求められるようになっており、ハロゲンを含まない改質ポリオレフィンの水系化技術（例えば、特許文献9）が開示されている。

改質ポリオレフィンの水系化の方法も種々提案されているが、改質ポリオレフィンの固形品、あるいは溶融物を原料として使用する方法が、溶剤留去、回収の工程を必要としないため有利である。

従って、上記と同様に、水系改質ポリオレフィンの分野でも、性能良好な改質ポリオレフィンを溶融法で得るための技術が必要とされている。

更に、近年、省エネルギー、省コストや基材の熱変形を抑える目的で、特に塗料分野では低温焼付け対応可能な改質ポリオレフィンが必要となっている。

30

低温焼付け条件では、従来の溶融法で得られる改質ポリオレフィンでは、十分な付着性、耐溶剤性、耐水性等が得られない。

【0004】

【特許文献1】特公昭36-4745号公報

【特許文献2】特開昭48-8856号公報

【特許文献3】特開昭46-737号公報書

【特許文献4】特開平3-197510号公報

【特許文献5】国際公開W003/087172号公報

【特許文献6】特開2003-201322号公報

40

【特許文献7】特許第3615103号公報

【特許文献8】特開2002-173514号公報

【特許文献9】特許第2769958号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような状況下、低温焼付け条件でも、密着性、付着性、接着性、耐溶剤性、耐水性及び塗装性等に優れ、塗料組成物、表面改質剤、プライマー等の原料となる改質プロピレン系重合体を溶融グラフト改質法で製造するための方法、該製造方法により得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体を含む組成物、ポリオレフ

50

イン樹脂の表面処理剤、プライマーを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の好ましい性質を有する改質プロピレン系重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有するプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と特定の有機酸を用い、特定の改質処理することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】

即ち、本発明は、

1. 下記(a)～(h)を満たすプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸(1)を用いて改質処理(2)することを特徴とする改質プロピレン系重合体の製造方法。

(a) メソペンタッド分率[mmmm]が40～50モル%

(b) ラセミペンタッド分率[rrrr]と[1-mmmm]が次の関係式を満たし、

$$[rrrr] / [1-mmmm] \leq 0.05$$

(c) ラセミメソラセミメソペンタッド分率[rmrm]が2.5モル%以上

(d) メソトリアッド分率[mm]、ラセミトリアッド分率[rr]及びトリアッド分率[mr]が次の関係式を満たし、

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 2.0$$

(e) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下

(f) GPC法により測定した重量平均分子量(Mw)が50,000～200,000

(g) テトラリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度[η]が0.5～2.0デシリットル/g

(h) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気220℃で3分間保持し、25℃に急速に冷却し50分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ[融点(Tm)]が65～85℃

(1) 有機酸：不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体(1-1)、及び下記一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上の化合物を20質量%以上含む(メタ)アクリル酸化合物(1-2)の混合物で、(1-1)と(1-2)の質量比が1:20～20:1



〔式(I)中、R₁はH又はCH₃、R₂はC_nH_{2n+1}、nは8～18の整数を示す。〕

(2) 改質処理条件：加熱溶融した上記プロピレン単独重合体にラジカル開始剤と上記有機酸を添加して、100～250℃でグラフト改質する

2. 下記(1)～(3)を満たす上記1に記載の製造方法により得られた改質プロピレン系重合体。

(i) プロピレン連鎖部のメソペンタッド分率[mmmm]が40～50モル%で、メソトリアッド分率[mm]、ラセミトリアッド分率[rr]及びトリアッド分率[mr]が次の関係式を満たす。

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 2.0$$

(j) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下で、かつ重量平均分子量(Mw)が50,000～100,000

(k) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気220℃で3分間保持し、25℃に急速に冷却し50分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ[融点(Tm)]が65～85℃

3. 上記2に記載の改質プロピレン系重合体と有機溶剤とを含む改質ポリオレフィン系重合体組成物、

4. 上記2に記載の改質プロピレン系重合体と水とを含む改質ポリオレフィン系重合体組

10

20

30

40

50

成物、

5. 上記2に記載の改質プロピレン系重合体を含むポリオレフィン樹脂の表面処理剤、

6. 上記2に記載の改質プロピレン系重合体を含むプライマー

を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、特定の性状を有するプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と特定の有機酸を用いて、溶融グラフト反応で改質処理することにより得られる改質プロピレン系重合体は、低温焼付け条件でも、塗料などに高接着性、高強度、軟質性などを付与することができ、更には塩素を含有しないにもかかわらず密着性、付着性、接着性、耐溶剤性、耐水性及び塗装性を付与することができ、塗料、プライマー、インキなどの原料として有用である。 10

また、本改質プロピレン系重合体は、溶剤系、水系いずれの形態でも有効に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の改質プロピレン系重合体の製造方法においては、改質処理する原料の重合体として、プロピレン単独重合体を用いられる。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、以下の(a)～(h)の要件を満たすものである。 20

(a) メソペンタッド分率 [mmmm] が 40～50 モル%

(b) ラセミペンタッド分率 [rrrr] と [1-mmmm] が次の関係式を満たし、

$$[rrrr] / [1-mmmm] \leq 0.05$$

(c) ラセミメソラセミメソペンタッド分率 [rmmr] が 2.5 モル% 以上

(d) メソトリアッド分率 [mm]、ラセミトリアッド分率 [rr] 及びトリアッド分率 [mr] が次の関係式を満たし、

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 2.0$$

(e) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 2.5 以下

(f) GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 50,000～200,000 30

(g) テトラリン溶媒中、135℃にて測定した極限粘度 [η] が 0.5～2.0 デシリットル/g

(h) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気 220℃で3分間保持し、25℃に急速に冷却し50分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ [融点 (T_m)] が 65～85℃

本発明に用いられるプロピレン単独重合体が、上記の要件を満たす場合、該重合体をラジカル開始剤と有機酸を用いて特定の改質処理することにより、密着性、付着性、接着性、耐溶剤性、耐水性及び塗装性に優れる、塗料組成物、ポリオレフィン樹脂の表面処理剤、プライマー、更には塗料改質剤の原料として有用な改質プロピレン系重合体を得られる。 40

【0010】

本発明で用いられるプロピレン単独重合体において、(a) メソペンタッド分率 [mmmm] が大きくなると、立体規則性が高くなる。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体の (a) メソペンタッド分率 [mmmm] は、40～50 モル%である。

上記 (a) の値が 40 モル%未満では、耐溶剤性低下の原因となることがあり、50 モル%を超えると融点が高くなり、低温加工性が低下し低温焼付けが困難となる。

また、(b) $[rrrr] / [1-mmmm]$ の値は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン単独重合体の規則性分布の均一さを示す指標である。

この値が大きくなると規則性分布が広がり、既存のチタン/マグネシウム系触媒を用い 50

て製造される従来のポリプロピレンのように高規則性ポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物となり、密着性が低下し、耐溶剤性、耐水性が低下する。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体の (b) $[rrrr] / [1-mmmm]$ は、0.05以下、好ましくは0.04以下、更に好ましくは0.035以下である。

上記 (b) の値が0.05を超えると、密着性低下の原因となることがある。

更に、本発明で用いられるプロピレン単独重合体の (c) ラセミメソラセミメソ分率 $[rmrm]$ は、2.5モル%以上であり、好ましくは2.6モル%以上、更に好ましくは2.7モル%以上である。

上記 (c) の値が2.5モル%以上であると、重合体の立体規則性のランダム性が増加し、低温加工性と密着力のバランスが向上する。

10

また、2.5モル%未満では、低温加工性が低下することがある。

(d) $mm \times rr / (mr)^2$ は、重合体の立体規則性のランダム性の指標を示し、0.25に近いほどランダム性が高くなり、低温塗布可能で、密着性、付着性、接着性のバランスに優れる

本発明で用いられるプロピレン単独重合体の (d) $mm \times rr / (mr)^2$ は、2.0以下、好ましくは1.8以下、更に好ましくは1.5以下である。

上記 (d) の値が2.0を超えると、規則性分布が広がり、高規則性連鎖部と低規則性連鎖部が共存するステレオブロック構造となり、密着性が低下し、耐溶剤性、耐水性がことがある。

20

【0011】

また、本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、上記のように、下記要件を満たすものが好ましい。

(a') メソペンタッド分率 $[mmmm]$ が40～50モル%であり、

(b') ラセミペンタッド分率 $[rrrr]$ と $[1-mmmm]$ が下記の関係を満たし、
 $[rrrr] / [1-mmmm] \leq 0.04$

(c') ラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$ が2.6モル%以上であり、

(d') メソトリアッド分率 $[mm]$ 、ラセミトリアッド分率 $[rr]$ 及びメソラセミ分率 $[mr]$ が次の関係式を満たす。

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 1.8$$

更には、本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、下記要件を満たすものが特に好ましい。

30

(a'') メソペンタッド分率 $[mmmm]$ が40～50モル%であり、

(b'') ラセミペンタッド分率 $[rrrr]$ と $[1-mmmm]$ が下記の関係を満たし、

$$[rrrr] / [1-mmmm] \leq 0.035$$

(c'') ラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$ が2.7モル%以上であり、

(d'') メソトリアッド分率 $[mm]$ 、ラセミトリアッド分率 $[rr]$ 及びメソラセミ分率 $[mr]$ が次の関係式を満たす。

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 1.5$$

40

【0012】

上記メソペンタッド分率 $[mmmm]$ 、ラセミペンタッド分率 $[rrrr]$ 及びラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$ は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率、及びラセミメソラセミメソ分率である。

尚、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行う。

50

装置：日本電子（株）製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 : 10（容量比）混合溶媒

温度：130 °C

パルス幅：45 °

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：10000 回

< 計算式 >

$$M = m / S \times 100$$

$$R = \gamma / S \times 100$$

$$S = P\beta\beta + P\alpha\beta + P\alpha\gamma$$

S : 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P\beta\beta$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P\alpha\beta$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P\alpha\gamma$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

m : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

【0013】

本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、下記の (e) ~ (h) の要件をも満たすものである。 20

(e) GPC 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 2.5 以下、好ましくは 2.2 以下、更に好ましくは 2.0 以下である。

M_w / M_n が 2.5 を超えると、耐溶剤性低下を招くことがある。

(f) GPC 法により測定した重量平均分子量が、50,000 ~ 200,000、好ましくは 70,000 ~ 200,000、更に好ましくは 80,000 ~ 200,000 である。

50,000 未満であると、耐溶剤性、耐水性、密着性、付着性、接着性が低下し、200,000 を超えると、低温焼付け性、塗装性が低下する恐れがある。

(g) テトラリン溶媒中、135 °C にて測定した極限粘度が $[\eta]$ が 0.5 ~ 1.5 デシリットル / g、好ましくは 0.5 ~ 1.0 デシリットル / g、更に好ましくは 0.6 ~ 0.8 デシリットル / g である。 30

0.5 デシリットル / g 未満では、耐溶剤性、耐水性、密着性、付着性、接着性低下を起こすことがある。

(h) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気 220 °C で 3 分間保持し、25 °C に急速に冷却し 50 分間保持した後、10 °C / 分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ [融点 (T_m)] が 65 ~ 85 °C である。

65 °C 未満であると、密着性が低下し、85 °C を超えると低温加工性が低下する恐れがある。

【0014】

上記の分子量分布 (M_w / M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により、下記の装置及び条件で測定したポリプロピレン換算の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) より算出した値である。

< GPC 測定装置 >

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器 : 液体クロマトグラム用 RI 検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145 °C

流速 : 1.0 ミリリットル / 分

10

20

30

40

50

試料濃度 : 2.2 mg / ミリリットル
 注入量 : 160 マイクロリットル
 検量線 : Universal Calibration
 解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

また、上記融点 (T_m) は、DSC 測定により求める。

即ち、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気 220 °C で 3 分間保持し、25 °C に急速に冷却し 50 分間保持した後、10 °C / 分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップを融点 (T_m) としたものである。

【0015】

ところで、一般に、プロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次、同じようにプロピレンモノマーが配位して重合して行く、所謂 1, 2 挿入の重合反応が通常進行するが、稀に 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入すること (異常挿入とも言う) がある。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、この 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入が少ないこと好ましい。

また、これらの挿入の割合が、下記の関係式 (1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、(m-2, 1) は ¹³C-NMR で測定したメソー 2, 1 挿入含有率 (%), (r-2, 1) は ¹³C-NMR で測定したラセミー 2, 1 挿入含有率 (%), (1, 3) は ¹³C-NMR で測定した 1, 3 挿入含有率 (%) を示す。]

を満足するものが好ましく、更に、関係式 (2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.5 (\%) \cdots (2)$$

を満足するものがより好ましい。

特に、関係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] = 0 (\%) \cdots (3)$$

を満足するものが最も好ましい。

この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、密着性、付着性、接着性悪化の原因となる場合がある。

尚、(m-2, 1)、(r-2, 1) 及び (1, 3) は、Grass i らの報告 [Macromolecules, 21, p617 (1988)] 及び Busico らの報告 [Macromolecules, 27, p7538 (1994)] に基づいて ¹³C-NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から求めた各挿入含有率である。

即ち、(m-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 17.2 ppm 付近に現れる Pα, γ three に帰属するピークの積分強度の比から算出されるメソー 2, 1 挿入含有率 (%) である。

(r-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 15.0 ppm 付近に現れる Pα, γ three に帰属するピークの積分強度の比から算出されるラセミー 2, 1 挿入含有率 (%) である。

(1, 3) は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる Tβ, γ+ に帰属するピークの積分強度の比から算出される 1, 3 挿入含有率 (%) である。

更に、本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、¹³C-NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 (n-ブチル基) に帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。

この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Jungling らの報告 [J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995)] に基づいて ¹³C-NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。

尚、アイソタクチックポリプロピレンでは、18.9 ppm 付近に現れるピークが n-

10

20

30

40

50

ブチル基の末端メチル基炭素に帰属される。

また、異常挿入又は分子鎖末端測定に関する ^{13}C -NMRの測定は、前記の装置及び条件で行えばよい。

【0016】

本発明で用いられる改質処理されるプロピレン単独重合体は、メタロセン系触媒を用いて、プロピレンを単独重合させることにより製造することができる。

本発明においては、メタロセン系触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物を用いたものが好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン系触媒を用いてプロピレンを単独重合させる方法が更に好ましい。

10

【0017】

本発明の改質プロピレン系重合体の製造方法においては、上記プロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と特定の有機酸を用いて特定の改質処理する。

この改質処理に用いられる特定の有機酸としては、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体、及び(メタ)アクリル酸化合物の混合物を用いることができる。

不飽和カルボン酸とはカルボキシル基を有する不飽和炭化水素であり、その誘導体には無水物が含まれる。

本発明で用いられる不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、好ましくは、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル等が挙げられ、より好ましくは無水イタコン酸、無水マレイン酸などが例示される。

20

(メタ)アクリル酸化合物とは、分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個含む化合物である。

(メタ)アクリル酸化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、オクチル(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、ステアシル(メタ)アクリレート、アクリルアミド等が挙げられる。

30

これらは単独でも、あるいは混合して使用することもでき、その混合割合は自由に設定することができるが、下記一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上の化合物を、前記(メタ)アクリル酸化合物中に20質量%以上含む必要がある。

この条件を満たすことによって分子量低下を効果的に抑え、非常に均一な改質が可能になるため、付着性や耐溶剤性、耐湿性、溶剤溶解性、他樹脂との相溶性をより向上させることができる。



40

〔式(I)中、 R_1 はH又は CH_3 、 R_2 は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 n は8~18の整数を示す。〕

本発明では、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体、及び(メタ)アクリル酸化合物の質量比が1:20~20:1の混合物を用いることを特徴とする。

1:20より不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体の使用量が少ない場合には、塗料として使用する際に上塗り塗料との付着性が低下する。

また、水系組成物として使用する場合に、その分散安定性が劣る。

20:1より(メタ)アクリル酸化合物の使用量が少ない場合には、付着性や耐溶剤性、耐湿性、溶剤溶解性、他樹脂との相溶性が劣る。

【0018】

ラジカル開始剤としては、特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば、各種

50

有機過酸化物や、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などのアゾ系化合物等の中から、適宜選択して用いることができるが、これらの中で、有機過酸化物が好適である。

この有機過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、
 テーブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-টেーブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(টেーブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(টেーブチルパーオキシ)ヘキシ-3, α , α' -ビス(টেーブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス-টেーブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(টেーブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、টেーブチルパーオキシオクトエート、টেーブチルパーオキシピバレート、টেーブチルパーオキシネオデカノエート、টেーブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-টেーブチルパーオキシジカーボネート、টেーブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボネート類などが挙げられる。

これらの中では、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。

また、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記有機化酸化物の具体的な市販品としては、例えば、日本油脂株式会社製のパーヘキシ-25B、パーブチルD、パーブチルC、パーヘキサ-25B、パークミルD、パーブチルP、パーブチルH、パーヘキシルH、パークミルH、パーオクタH、パークミルP、パーメンタH、パーブチルSM、パーメックN、ペロマーAC、パーヘキサV、パーヘキサ-22、パーヘキサCD、パーテトラA、パーヘキサC、パーヘキサ3M、パーヘキサHC、パーヘキサTMH、パーブチルIF、パーブチルZ、パーブチルA、パーヘキシルZ、パーヘキサ-25Z、パーブチルE、パーブチルL、パーヘキサ-25MT、パーブチルI、パーブチル355、パーブチルMA、パーヘキシルI、パーブチルIB、パーブチルO、パーヘキシルO、パーシクロO、パーヘキサ-250、パーオクタO、パーブチルPV、パーヘキシルPV、パーブチルND、パーヘキシルND、パーシクロND、パーオクタND、パークミルND、ダイパーND、パーロイルSOP、パーロイルOPP、パーロイルMBP、パーロイルEEP、パーロイルIPP、パーロイルNPP、パーロイルTCP、パーロイルIB、パーロイルSA、パーロイルS、パーロイルO、パーロイルL、パーロイル355、ナイパーBW、ナイパーBMT、ナイパーCSなどが挙げられる。

【0019】

有機酸及びラジカル開始剤の使用量としては、特に制限はなく、目的とする改質プロピレン系重合体の所望の物性に応じて適宜選定されるが、用いられるプロピレン単独重合体100質量部に対し、有機酸は通常0.1~100質量部、好ましくは1~50質量部の範囲で用いられる。

0.1質量部より少ないと付着性、溶剤溶解性、他樹脂との相溶性等が低下し、100質量部より多いと付着性、耐溶剤性等が低下する。

ラジカル開始剤は、通常0.01~20質量部、好ましくは0.1~10質量部の範囲で用いられる。

この範囲より使用量が多くても少なくてもグラフト率が低下し、多い場合には不経済でもある。

【0020】

本発明で用いられるプロピレン単独重合体の改質処理方法としては、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用して溶融したプロピレン単独重合体に上記化合物を添加する溶融法等が挙げられる。

添加に際しては逐次添加しても一括添加してもかまわない。

また、使用する目的に応じて不飽和カルボン酸誘導体及び／又はその無水物のグラフト効率向上のために、反応助剤として、スチレン、*o*-、*p*-、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等を添加することもできる。

グラフト改質反応を行う温度、時間等の条件は、使用する原料、装置、使用目的等に応じて適宜選択されるが、反応温度は100～250℃であることが好ましい。

前記のような特定のプロピレン単独共重合体を特定の有機酸で、かつ特定の改質処理方法でグラフト反応を行うことで、溶融反応でも溶液反応に匹敵する優れた性能を得ることが可能となる。

反応温度が100℃より低いと反応が不均一となり、250℃より高いと分子量低下や分子量分布増大が起こる。 10

【0021】

本発明の改質プロピレン系重合体は、上記製造方法により得られたもので、下記(i)～(k)の特徴を有する。

(i) プロピレン連鎖部のメソペンタッド分率[m m m m]が40～50モル%で、メソトリアッド分率[m m]、ラセミトリアッド分率[r r]及びトリアッド分率[m r]が次の関係式を満たす。

$$m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$$

改質プロピレン系重合体のメソペンタッド分率[m m m m]の値が40モル%未満では、耐溶剤性低下の原因となることがあり、55モル%を超えると融点が高くなり低温加工性が低下する。 20

(j) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が2.5以下で、かつ重量平均分子量(M_w)が50,000～100,000

本発明の改質プロピレン系重合体の重量平均分子量は50,000～100,000であることが好ましく、更に好ましくは50,000～80,000である。

重量平均分子量が50,000より小さいと、付着性、凝集力、耐溶剤性、耐湿性等の低下が起こる。

重量平均分子量が100,000より大きいと、溶剤溶解性やスプレー適性、他樹脂との相溶性が低下したり、改質プロピレン系重合体を水系化する際に操作性不良を起こす。 30

また、分子量分布(M_w/M_n)が2.5より大きいと、分子量の小さい成分が付着性、凝集力、耐溶剤性、耐湿性等の低下を起こし、分子量の大きい成分が溶剤溶解性、他樹脂との相溶性等の低下を起こす。

本発明の改質プロピレン系重合体の重量平均分子量はGPC法により測定できる。

(k) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気220℃で3分間保持し、25℃に急速に冷却し50分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ[融点(T_m)]が65～85℃

使用する有機酸、ラジカル開始剤の種類、量、あるいは反応条件等により融点は調整できるが、65～85℃の範囲にあることが好ましい。

融点が65℃より低いと耐溶剤性や耐熱性等が低下する。 40

また、用途によっては乾燥被膜のべたつきが問題となる。

融点が85℃より高いと、低温焼付け時の付着性が低下し、それに応じて耐溶剤性や耐水性等の他の物性も低下する。

【0022】

本発明の改質プロピレン系重合体は、ポリプロピレンやポリエチレン等の、付着性や接着性が低く、塗料等の塗布、接着が難しい基材に対して、中間媒体として機能し得る。

例えば、ポリオレフィン系樹脂からなる基材の表面に本発明の改質プロピレン系重合体をホットメルト方式で積層し、さらにその上に、塗料等を塗布することにより、塗料の付着安定性等を向上させることができる。

また、接着性の乏しいポリオレフィン系樹脂同士の接着としても有用である。 50

即ち、本発明の改質プロピレン系重合体は、接着剤、プライマー、表面処理剤、塗料用バインダー、インキ用バインダー等として好適に用い得る。

本発明の改質プロピレン系重合体を好適に用い得る被着材（基材）としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体などの非極性基材のシート、フィルム形成物などが例示される。

本発明の改質プロピレン系重合体は、これらの基材がプラズマ、コロナ等による表面処理がなされていない難付着性のものであっても使用できることを特徴としているが、表面処理されている基材であっても同様に使用可能である。

【0023】

他の形態として、改質プロピレン系重合体を溶媒に溶解又は分散させた改質プロピレン系重合体組成物が提供される。 10

まず、溶媒として有機溶剤を用いる形態について説明する。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、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溶剤、ノナン、デカン等の脂肪族溶剤、酢酸エチル、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、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、あるいは前記の溶剤の混合物が例示される。

溶液安定性や環境問題の観点から、脂環式溶剤とエステル系あるいはケトン系溶剤の混合物を使用することが好ましい。

有機溶剤系の改質プロピレン系重合体組成物は、付着性等に特に優れ、非極性基材用の接着剤、プライマー、塗料用バインダー樹脂、インキ用バインダー樹脂、表面処理剤として使用できる。 20

また、用途などの必要性に応じて、更に溶液、粉末、シート等の形態に変更して使用してもよい。

その際に必要に応じて添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、無機充填剤等を配合できる。

接着剤、インキ用バインダー用途では、ポリエチレン、ポリプロピレン等の非極性基材だけでなく、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の極性基材を併用することも多いが、本発明の改質プロピレン系重合体はこのような極性基材への付着性も有することから同用途にも適する。 30

同様に、プライマー、塗料用バインダーとして用いる場合も上塗り塗料やクリアーとの付着性に優れるため、同用途にも適する。

本発明の改質プロピレン系重合体は、他の樹脂との相溶性にも優れている。

塗料、インキ用バインダーとして用いる場合、必要に応じてウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、硝化綿等の他樹脂をブレンドすることもできる。

【0024】

また、上記本発明の改質プロピレン系重合体と水を含む改質プロピレン系重合体組成物（水性重合体組成物）が提供される。

本発明においては、本発明の改質プロピレン系重合体を水中に分散、乳化させるために界面活性剤を用いることができる。 40

界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤のどちらでも使用できる。ノニオン界面活性剤の方が、乳化された水性重合体組成物の耐水性に、より良好な影響を与えるため、好適である。

ノニオン界面活性剤としては、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アルキ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）アクリレート等が挙げら 50

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などが挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、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、アルファ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等が挙げられ、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、スルホコハク酸塩などが挙げられる。

10

また、一般に高分子界面活性剤と呼ばれる、比較的高分子量で乳化能を有する物質も界面活性成分として使用することができる。

例えば、ディスコールN-509、N-518（第一工業製薬製）、ホモゲノールL-18、L-1820、L-95、L-100（花王製）、ポリティA-530、A-540、A-550等の市販品を使用できる。

界面活性剤の添加量は、水性重合体組成物に対して0.1～30質量%であり、より好ましくは、5～20質量%である。

30質量%よりも多い場合は、水性重合体組成物を形成するのに十分な量以上の乳化剤が系内に存在することになり、付着力を著しく低下させ、また、乾燥被膜とした際に可塑効果、ブリード現象を引き起こし、ブロッキングが発生しやすい。

20

本発明の水性重合体組成物のpHは5以上になることが望ましく、特にpH=6～10が好ましい。

pH=5未満では中和が不十分であるために改質プロピレン系重合体が水に分散しない、あるいは分散しても経時的に沈殿・分離が生じやすく、貯蔵安定性が悪化するので好ましくない。

また、pH=10以上では、他成分との相溶性や作業上の安全性に問題を生じる。

水性重合体組成物中の酸成分を中和し、水に分散させることを目的として塩基性物質を添加してもよい。

塩基性物質として好ましくは、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、モルホリン等が挙げられ、より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、モルホリンなどが挙げられる。

30

その使用量は水性重合体組成物の酸成分の量より任意に添加できるが、水性重合体組成物のpHが5以上、好ましくはpH6～10になるように添加しなくてはならない。

本発明の水性重合体組成物において、水中に乳化・分散した改質プロピレン系重合体の平均粒子径は、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは200nm以下に調整される。

40

500nm以上であると、水性重合体組成物の貯蔵安定性や他樹脂との相溶性が悪化し、更に、基材への付着性、耐溶剤性、耐水性、耐ブロッキング性等の被膜物性が低下する。

また、平均粒子径は、好ましくは50nm以上に調製される。

粒子径は限りなく小さくすることが可能であるが、この場合、一般的には乳化剤の添加量が多くなり、基材への付着性、耐水性、耐ガソール性等の被膜物性が低下する傾向が現れる。

なお、平均粒子径の値は、光散乱法を用いた粒度分布測定により得られたものである。

粒子径の調整は、乳化剤の添加量、種類、水中で樹脂を乳化する際の攪拌力等により行うことができる。

50

水性重合体組成物の乳化方法は、公知の強制乳化法、転相乳化法、D相乳化法、ゲル乳化法等のいずれの方法でも構わず、使用機器は攪拌羽根、ディスパー、ホモジナイザー等による単独攪拌及びこれらを組み合わせた複合攪拌、サンドミル、多軸押出機の使用が可能である。

しかしながら、水性重合体組成物の平均粒子径を500nm以下にするためには、転相乳化法あるいは高いシア力を持つ複合攪拌、サンドミル、多軸押出機等を用いる方法が好ましい。

また、用途、目的に応じて前記水性重合体組成物に架橋剤を用いても構わない。

架橋剤とは、改質プロピレン系重合体、界面活性剤、塩基性物質等に存在する水酸基、カルボキシル基、アミノ基等活性水素と反応し架橋構造を形成する化合物を意味し、それ自体水溶性でもよいし、何らかの方法で水に分散されているものでもよい。 10

具体例として、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、アミノ樹脂等が挙げられる。

架橋剤の添加方法は特に限定されるものではない。

例えば、水性化工工程途中で配合してもよいし、水性化後に添加してもよい。

この他、本発明の水性重合体組成物には、用途により水性アクリル樹脂、水性ウレタン樹脂、低級アルコール類、低級ケトン類、低級エステル類、濡れ性改善剤、消泡剤、防腐剤、レベリング剤、粘度調整剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、金属塩、酸類等を配合することができる。

【実施例】

20

【0025】

次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0026】

製造例1（プロピレン単独重合体）

（1）錯体の合成

（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデン）ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）-ビス（インデン）のリチウム塩の3.0g（6.97ミリモル）をテトラヒドロフラン（THF）50ミリリットルに溶解し-78℃に冷却した。 30

ヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル（14.2ミリモル）をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去しエーテル50ミリリットルを加えて、飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデン）を3.04g（5.88ミリモル）を得た（収率84％）。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に上記で得られた（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデン）を 40 3.04g（5.88ミリモル）とエーテル50ミリリットルを入れた。

-78℃に冷却し、n-BuLi（ヘキサン溶液1.54M）を7.6ミリリットル（11.7ミリモル）加えた後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06g（5.07ミリモル）を得た（収率73％）。

¹H-NMR（90MHz，THF-d₈）による測定の結果は、：δ0.04（s，18H，トリメチルシリル），0.48（s，12H，ジメチルシリレン），1.10（t，6H，メチル），2.59（s，4H，メチレン），3.38（q，4H，メチレン），6.2-7.7（m，8H，Ar-H）であった。

窒素気流下で上記で得られたリチウム塩をトルエン50ミリリットルに溶解した。 50

−78℃に冷却し、ここへ予め−78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2g(5.1ミリモル)のトルエン(20ミリリットル)懸濁液を滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。

得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.9g(1.33ミリモル)を得た(収率26%)。

¹H-NMR(90MHz, CDCl₃)による測定の結果は、: δ 0.0(s, 18H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12(s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51(dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6(m, 8H, Ar-H)であった。

【0027】

10

(2) プロピレンの重合

攪拌機付き、内容積10リットルのステンレス鋼製オートクレーブにn-ヘプタン4リットル、トリイソブチルアルミニウム2ミリモル、メチルアルミノキサン(アルベマール社製)2ミリモルと、上記(1)で得た(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド2マイクロモルを、順次投入した。

次いで、水素を0.08MPaG導入した後、60℃まで温度を上昇させながら、全圧で0.8MPaGまでプロピレンガスを導入した。

重合中、全圧が0.8MPaGになるように連続的にプロピレンを供給した。

重合温度60℃で、30分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、目的とするプロピレン単独重合体を得た。

20

得られたプロピレン単独重合体の物性を表1に示す。

【0028】

製造例2

目的の分子量が得られる水素導入量に調整した以外は、製造例1と同様に実施した。

製造例3

目的の分子量及び1-ブテン含量が得られる水素導入量、1-ブテン導入量に調整した以外は、製造例1と同様に実施した。

製造例4

製造例1と同様に合成した(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-(3-トリメチルシリルメチルインデニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、目的の分子量が得られる水素導入量に調整した以外は、製造例1と同様に実施した。

30

【0029】

【表1】

表 1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
(mmmm)分率	モル%	45	43	—	57
(rmm)分率	モル%	2.6	3.0	—	1.6
(rrrr)分率	モル%			—	2.0
(rrrr)/(1-mmmm)		0.04	0.04	—	0.05
mm×rr/(mr) ²		1.3	1.2	—	2.2
異常挿入量	モル%	0	0	—	0.3
1,3挿入分率	モル%				0
2,1挿入分率	モル%				0.3
Mw		150000	32000	72000	68000
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0
極限粘度[η]	dl/g	1.1	0.32	0.63	0.55
Tm	℃	72	70	測定不能*)	94
1-ブテン含有量	モル%	—	—	3	—

40

50

＊）室温にて24時間放置した後、10℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ〔融点（T_m）〕は50℃であった。

【0030】

実施例1（MAH・アクリル変性体の製造）

製造例1にて得られたプロピレン単独重合体100質量部、無水マレイン酸8質量部、メタクリル酸メチル1質量部、メタクリル酸シクロヘキシル2質量部、メタクリル酸1質量部、メタクリル酸ラウリル4質量部、パーヘキサ25B（日本油脂製）4質量部を混合した後、L/D=60、φ=40mm、バレル数=14の二軸押出機に15kg/hで供給した。滞留時間を10分、反応部のバレル温度（第3～第9バレル）を170～180℃とし、第11バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去することにより、MAH・アクリル変性プロピレン単独重合体を得た。

得られたMAH・アクリル変性プロピレン単独重合体の物性を表2に示す。

【0031】

比較例1（MAH・アクリル変性体の製造）

実施例1のプロピレン単独重合体を、製造例2にて得られたプロピレン重合体に置き換え、実施例1と同様の操作により、MAH・アクリル変性プロピレン単独重合体を得た。

得られたMAH・アクリル変性プロピレン単独重合体の物性を表2に示す。

【0032】

比較例2（MAH・アクリル変性体の製造）

実施例1のプロピレン単独重合体を、製造例3にて得られたプロピレン共重合体に置き換え、実施例1と同様の操作により、MAH・アクリル変性プロピレン共重合体を得た。

得られたMAH・アクリル変性プロピレン共重合体の物性を表2に示す。

【0033】

比較例3（MAH・アクリル変性体の製造）

実施例1のプロピレン単独重合体を、製造例4にて得られたプロピレン単独重合体に置き換え、実施例1と同様の操作により、MAH・アクリル変性プロピレン単独重合体を得た。

得られたMAH・アクリル変性プロピレン単独重合体の物性を表2に示す。

【0034】

【表2】

表 2

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
(mmm)分率	mol%	45	43	—	57
mm×rr/(mr) ²		1.3	1.2	—	2.2
Mw		70000	24000	58000	51000
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0
Tm	℃	75	70	測定不能*)	95

＊）室温にて24時間放置した後、10℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最高ピークのピークトップ〔融点（T_m）〕は50℃であった。

【0035】

〔プライマー試験（溶剤系）〕

実施例1及び比較例1～3で製造した、MAH・アクリル変性重合体の各10質量％トルエン溶液を調製した。

イソプロピルアルコールで表面をワイプした超高剛性ポリプロピレン板に、この溶液をスプレー塗布（乾燥膜厚10～15μm）して、室温で10分乾燥した。

その上に、ポリウレタン系上塗り塗料（1Kベース、2Kクリア）をスプレー塗布（乾燥膜厚：ベース約15～20μm、クリア：20～30μm）して、80℃で35分焼き付けた。

上記焼き付け試料を3日間静置した後、碁盤目試験、耐溶剤性試験及び耐湿性試験を行った。

(試験方法)

(1) 碁盤目試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、1mm間隔で100個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180度方向に5回引き剥がし、残存する碁盤目の数を数えた。

(2) 耐溶剤性試験

カッターで塗装試験片の各辺を45度の角度で切り落とした後、レギュラーガソリン／エタノール＝9／1混合溶剤に室温で1時間浸漬し、異常が現れるまでの時間を測定した。 10

(3) 耐湿性試験

50℃、湿度98%RHで5日間静置した後、塗膜表面の異常の有無を観察し、更に碁盤目試験を行った。

得られた結果を表3に示す。

【0036】

【表3】

表 3

試験例	MAH・アクリル 変性体	碁盤目試験 (／100)	耐溶剤性 (分)	耐湿性 (／100)
1	実施例1	100	異常なし	100 異常なし
2	比較例1	85	20	63 ブリストア
3	比較例2	100	10	100 異常なし
4	比較例3	100	異常なし	100 異常なし

20

【0037】

〔プライマー試験（水系）〕

30

攪拌機、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた2L容量の4つ口フラスコ中に、実施例1及び比較例1～3で製造した、MAH・アクリル変性重合体200g、界面活性剤（エソミンT／25、ライオン製）33g、メチルシクロヘキサン36gを添加し、120℃で30分混練した。

次に、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール8gを5分かけて添加し、5分間保持した後、90℃の温水970gを40分かけて添加した。

減圧処理を行い、メチルシクロヘキサンを除去した後、攪拌しながら室温まで冷却し、更に水希釈して固形分30%の水性分散液を得た。

イソプロピルアルコールで表面をワイプした超高剛性ポリプロピレン板に、この水性分散液をスプレー塗布（乾燥膜厚10～15μm）して、80℃で10分乾燥した。 40

その上に、ポリウレタン系上塗り塗料（1Kベース、2Kクリア）をスプレー塗布（乾燥膜厚：ベース約15～20μm、クリア：20～30μm）して、80℃で35分焼き付けた。

上記焼き付け試料を3日間静置した後、溶剤系と同様に碁盤目試験、耐溶剤性試験及び耐湿性試験を行った。

得られた結果を表4に示す。

【0038】

【表 4】

表 4

試験例	MAH・アクリル 変性体	基盤目試験 (／100)	耐溶剤性 (分)	耐湿性 (／100)
1	実施例 1	100	異常なし	100 異常なし
2	比較例 1	65	10	40 ブリスター
3	比較例 2	100	5	100 ブリスター
4	比較例 3	95	10	0 ブリスター

10

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明の改質プロピレン系重合体は、塗料などに高接着性、高強度、軟質性などを付与することができ、塩素を含有しないにもかかわらず密着性、付着性、接着性、耐溶剤性、耐水性及び塗装性などを付与することができ、塗料、プライマーなどの原料として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 AA13 BA24 BA27 BA30 BA34 BA35 BB01 DA05 DA17 DB05
DB13 GA01 GA07 GA09
4J038 CP031 MA13 MA14 NA12 PA07 PC08
4J100 AA03P CA01 CA31 DA04 DA09 DA24 DA41 FA10 HA61 HC30
HC34 HC36 HC39 HE17 JA01