



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I714533 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104130019

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08J3/03 (2006.01)

C09J123/26 (2006.01)

C09J11/08 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/17 日本

2014-188609

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：木津本博俊 KIZUMOTO, HIROTOSHI (JP)；中島將史 NAKASHIMA, MASASHI

(JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201305296A

JP 2009-235289A

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

含有改性聚丙烯樹脂之自乳化型乳液

(57)摘要

本發明提供對於聚乙烯、聚丙烯等烯烴系基材具有優良黏著特性的不使用乳化劑之自乳化型乳液。本發明係含有具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑並滿足下述(1)及(2)之自乳化型乳液：(1)具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂會在沒有乳化劑的存在下分散於水中；(2)由具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子內包有賦黏劑。

無。



公告本

申請日：104年9月11日

I714533

【發明摘要】

IPC分類：C08J 3/03 (2006.01)
C09J 123/26 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

【中文發明名稱】 含有改性聚丙烯樹脂之自乳化型乳液

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供對於聚乙烯、聚丙烯等烯烴系基材具有優良黏著特性的不使用乳化劑之自乳化型乳液。本發明係含有具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑並滿足下述(1)及(2)之自乳化型乳液：

(1)具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂會在沒有乳化劑的存在下分散於水中；

(2)由具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子內包有賦黏劑。

【英文】

無。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 含有改性聚丙烯樹脂之自乳化型乳液

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】

本發明係關於對聚乙烯、聚丙烯等烯烴系樹脂基材發揮良好的黏著性能之自乳化型乳液。

【先前技術】

【0002】

自古以來關於使如聚乙烯、聚丙烯之表面能量低的基材黏著的方法已有人研究，已知設計對於該等材料具有高黏著性能的黏著劑並非易事。有人提出將被黏著體表面事先利用電暈放電、電漿處理等進行前處理，提高表面能量後而使基材黏著的技術，作為使黏著劑對於該等低表面能量基材展現良好的黏著性之方法。該等方法係為有效的技術，但相反地需要昂貴的裝置，而且電力消耗量亦會提高。

【0003】

另一方面，使用如聚乙烯、聚丙烯之烯烴系素材的產品，近年從身邊的家庭用品至各種工業用途為止，有橫跨許多領域而逐漸增加的趨勢。尤其車載用途，就汽車輕量化的趨勢而言，搭載以聚丙烯作為素材之成形材料正積極地進行中。因為此緣故，以往所未見之更有效果的黏著劑在近年亦開發起來。此事亦記載於非專利文獻 1 之 P139「2.1 黏著技術的現狀」中。可列舉專利文獻 1、專利文獻 2 之例子作為具體之事例。此外，最近因為作業環境上的問題，黏著

劑亦從以往的有機溶劑型逐漸變換為對環境更友善的水系。例如專利文獻 3~5 中可看見其事例。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0004】

〔專利文獻 1〕日本特開 2012-197388 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2013-95873 號公報

〔專利文獻 3〕日本特開 2005-220153 號公報

〔專利文獻 4〕日本特開 2001-152119 號公報

〔專利文獻 5〕日本特開 2002-146315 號公報

〔非專利文獻〕

【0005】

〔非專利文獻 1〕 J.Jpn.Soc.Colour MaJ.Jpn.Soc.Colour Mater., 87[4], 139-144

(2014)

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0006】

一般，使高分子水分散化而得的乳液有併用了界面活性劑(乳化劑)之強制乳化型乳液，與使親水性極性基導入高分子鏈並賦予高分子本身乳化功能之自乳化型乳液。乳化劑用在使不具自乳化功能之高分子在水中安定地分散化極為有效，但作為水性黏著劑使用時，會殘存在塗佈乾燥於被黏著體而得的黏著層中，並對黏著性有不良影響。此事亦記載於專利文獻5的先前技術中。在上述專利文獻3，主成分之聚烯烴樹脂組成物利用界面活性劑(乳化劑)而水系化之情事記載

第 2 頁，共 22 頁(發明說明書)

於段落0116及實施例中。又，在專利文獻4，黏接劑主成分之丙烯酸系樹脂在乳化劑的存在下乳液聚合之情事亦記載於實施方式中。在專利文獻5，所摻合的聚胺酯樹脂係陰離子性自乳化型胺甲酸乙酯樹脂，另外，一起摻合的賦黏劑(tackifier)利用乳化劑而分散於水中之情事則分別記載於實施方式中的段落0017與段落0019中。雖然主成分之丙烯酸系樹脂在界面活性劑的存在下乳化聚合較為理想，但亦可在上述於水中會自乳化的聚胺酯樹脂與利用乳化劑而水分散的賦黏劑之存在下乳化聚合之情事則記載於相同實施方式中的段落0024至段落0029中。

【0007】

於此，本發明之目的為提供可完全不使用乳化劑而輕易製備之對於聚乙烯、聚丙烯等烯烴系樹脂基材發揮良好的密合性能之水系黏·接著劑的自乳化型乳液。

〔解決課題之手段〕

【0008】

為了達成上述課題，本發明人們進行深入研究，乃至提出以下之發明。

【0009】

亦即本發明係一種自乳化型乳液，含有具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑，並滿足下述(1)及(2)：

(1)具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂會在沒有乳化劑的存在下分散於水中；

(2)由具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子內包有賦黏劑。

【0010】

該賦黏劑相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂宜在5重量份以上80重量份以下之範圍內。

【0011】

該改性聚丙烯樹脂分散體粒子之Z平均粒徑宜為500nm以下。

【0012】

含有前述任一項所記載之自乳化型乳液的黏著劑組成物及聚烯烴系樹脂用黏著劑。

〔發明之效果〕

【0013】

本發明之自乳化型乳液，由於具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂在內包賦黏劑的狀態以微粒的形式均勻且安定地分散於水中，故儲藏安定性良好。此外由於實質上不使用乳化劑，故使用該乳液而製得的塗佈皮膜不會發生不均勻等，且對於聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴系樹脂之密合性、耐水性優良。

【實施方式】

【0014】

以下說明此發明的實施形態。

【0015】

<具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂>

具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂(以下亦簡稱為「改性聚丙烯樹脂」)可在選自於由聚丙烯及丙烯- α -烯烴共聚物構成之群組中之至少1種接枝共聚合具有陰離子性官能基之化合物而得。就陰離子性官能基而言，宜為羧基，且就具有陰離子性官能基之化合物而言並無特別限制，但宜使用選自於由 α,β -不飽和羧酸及其酸酐構成之群組中之至少1種。於此，丙烯- α -烯烴共聚物係指：以丙烯

作為主體並對其共聚合 α -烯烴者。例如可使用乙烯、1-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等中的1種或數種作為 α -烯烴。該等之中宜為1-丁烯。丙烯- α -烯烴共聚物的丙烯成分與 α -烯烴成分間的比率並無特別限制，但丙烯成分宜為50莫耳%以上。

【0016】

關於丙烯- α -烯烴共聚物之製造方法並無特別限制，但使用茂金屬系催化劑聚合而得的丙烯- α -烯烴共聚物具有均勻的結晶性，並且對於溶劑之溶解性亦優良，較為理想。

【0017】

就 α,β -不飽和羧酸及其酸酐中之至少1種而言，並無特別限制，但例如可列舉：馬來酸、伊康酸、檸康酸及該等之酸酐。該等之中宜為酸酐，為馬來酸酐、伊康酸酐更佳，為馬來酸酐再更佳。具體而言可列舉：馬來酸酐改性聚丙烯、馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物、馬來酸酐改性丙烯-丁烯共聚物、馬來酸酐改性丙烯-乙烯-丁烯共聚物等，可使用該等酸改性聚烯烴中之1種或將2種以上組合使用。接枝共聚合的量宜為0.1~10重量%，為1~5重量%更佳。過少的話，會有和賦黏劑間的相溶性降低並且不展現黏著性之情事。又，過多的話，會有乳液的安定性降低之情事。

【0018】

可列舉溶液法、熔融法等已知的方法，作為在選自於由聚丙烯及丙烯- α -烯烴共聚物構成之群組中之至少1種接枝共聚合選自於由 α,β -不飽和羧酸及其酸酐構成之群組中之至少1種之方法。

【0019】

就溶液法而言，例如以後述的方式實施。亦即，使選自於由聚丙烯及丙烯- α -烯烴共聚物構成之群組中之至少1種在100~180℃溶解於甲苯等芳香族系有機溶

劑後，添加選自於由 α,β -不飽和羧酸及其酸酐構成之群組中之至少1種，並再以一次或分次的方式添加自由基產生劑而使其反應。

【0020】

就熔融法而言，例如以後述的方式實施。亦即，將選自於由聚丙烯及丙烯- α -烯烴共聚物構成之群組中之至少1種於熔點以上加熱熔融後，添加選自於由 α,β -不飽和羧酸及其酸酐構成之群組中之至少1種與自由基產生劑而使其反應。

【0021】

例如可列舉：過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、二(三級丁基)過氧化物等作為自由基產生劑，可依反應溫度與分解溫度而選擇。

【0022】

具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂之重量平均分子量宜為5000~200000。未達5000的話，會有凝聚力變弱，密合性惡化的情況。超過200000的話，會有溶解狀態不良而無法分散到水中的情況。重量平均分子量為30000~120000更佳。

【0023】

<賦黏劑>

本發明所使用的賦黏劑之必要條件為：對於具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂相溶性高。相溶性不良時，會有改性聚丙烯樹脂無法內包賦黏劑而無法形成安定的乳液之情事。賦黏劑的SP值成為判斷相溶性之概略示值。對於改性聚丙烯樹脂展現良好的相溶性之賦黏劑的SP值係利用Hoy的計算式求得的值並且宜為 $8.6\sim 8.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。已知利用Hoy的計算式求得的如賦黏劑之高分子化合物的SP值(δ)係如後述計算而求得。

$$\delta(\text{高分子化合物})=\rho\Sigma E/M$$

此處 ρ 爲高分子化合物的密度， M 爲高分子化合物之重複結構單元的分子量， E 爲構成高分子化合物之各個結構單元的莫耳內聚能量常數。 E 的數值可使用各種文獻所揭示的數值。就記載有數值的文獻而言，例如可例舉：J.Paint Technology vol.42 76-118 (1970)。

又，作爲確認實際相溶性的方法，將改性聚丙烯樹脂與賦黏劑混合而製得的乾燥塗膜，其透明性愈高則判斷爲相溶性愈高。透明性可利用目視進行確認，但更正確係藉由使用霧度計(HAZE meter)(宜爲1.0以下，爲0.5以下更佳)等而可判斷。或測量上述所製得的乾燥膜其動態黏彈性之特性，若損失彈性模量(E'')的主分散峰值不比摻合賦黏劑前寬，則判斷爲相溶性良好。

【0024】

賦黏劑之軟化點宜爲 60°C 以上，爲 70°C 以上更佳，爲 80°C 以上再更佳，宜爲 160°C 以下，爲 150°C 以下再更佳。又，數目平均分子量宜爲500以上，爲700以上更佳，爲800以上再更佳，宜爲1800以下，爲1600以下更佳，爲1500以下再更佳。未達500的話，會有使改性聚丙烯樹脂塗膜的物性降低、或滲出至塗膜表面的情況，超過1800的話，會有和改性聚丙烯樹脂間的相溶性變差之情事。

【0025】

本發明所使用的賦黏劑並無特別限制，宜選自於萜烯系樹脂、松香系樹脂、或石油系樹脂，其中萜烯系樹脂更佳。又，在萜烯系樹脂之中，爲芳香族改性萜烯樹脂特佳。就市售品之具體例而言，可列舉YASUHARA CHEMICAL(股)製的YS Resin系列(「YS Resin TO125」、「YS Resin TO115」、「YS Resin TO105」、「YS Resin TO85」、「YS Resin TR105」、「YS Resin LP」，SP值均爲 $8.73(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、「YS Polystar T130」，SP值爲 $8.81\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)等。

【0026】

賦黏劑之摻合量相對於改性聚丙烯樹脂100重量份宜為5重量份以上80重量份以下，為10重量份以上70重量份以下更佳，為15重量份以上65重量份以下再更佳，為20重量份以上60重量份以下最佳。未達5重量份則會有無法得到賦黏劑之摻合效果之情事，超過80重量份則會有所內包之乳液的Z平均粒徑超過500nm，不會形成安定的乳液之情事。

【0027】

<自乳化型乳液>

本發明之自乳化型乳液含有具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑，並且為(1)具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂會在沒有乳化劑的存在下分散於水中、(2)由具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子內包有賦黏劑者。

【0028】

由改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子內包有賦黏劑，並以微粒的狀態均勻且安定地分散於水中，故儲藏安定性良好，此外對於聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴系樹脂基材之密合性、耐水性優良。

【0029】

就本發明之自乳化型乳液中的改性聚丙烯樹脂與賦黏劑之內包狀態而言，成為改性聚丙烯樹脂的丙烯鏈部位(疏水性部位)在內側、具有陰離子性官能基的部位(親水性部位)在外側之分散體粒子(微胞(micellar)狀粒子)，而在改性聚丙烯樹脂的內部內包有賦黏劑。此外據認為改性聚丙烯樹脂的親水性部位會受到鹼性物質中和。此事亦可由以下之情事進行推斷：由於單獨在水中無法安定分散、或無法溶解，故在水中會相分離沉澱的賦黏劑，在本發明之自乳化型乳液中不會相分離沉澱，而乳液以均勻安定的狀態存在。又，亦可由以下之情事進行推

斷：賦黏劑的摻合量增加的話，分散體粒子的粒徑會成比例變大直到一定量為止。

【0030】

本發明之自乳化型乳液，由於由改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子中內包有賦黏劑，故不需要爲了使賦黏劑乳化分散的擠壓機、乳化機等特別的設備，且在乳化劑不存在下仍可乳化。在本發明所稱乳化劑不存在係相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂乳化劑宜爲0.1重量份以下之情事，爲0.01重量份以下更佳，爲0重量份再更佳。由於乳化劑不存在，使用該乳液而製得的塗佈皮膜不會產生不均勻等，對於聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴系樹脂基材的密合性、耐水性優良。

【0031】

自乳化型乳液之Z平均粒徑並無特別限制，宜爲500nm以下。爲450nm以下更佳，爲400nm以下再更佳。超過500nm的話，會有無法形成安定的乳液之情事。下限並無特別限制，通常爲50nm以上。

【0032】

本發明之自乳化型乳液的製備方法之一例係如下所示，但並不受限於下述內容。亦即，可藉由起初使具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑以預定的比率在醚系溶劑、醇系溶劑、芳香族系溶劑及水中加熱溶解，並於其中添加鹼性物質而中和，於冷卻後將醚系溶劑、醇系溶劑及芳香族系溶劑去除而獲得。

【0033】

將其分各個步驟進行說明。

【0034】

首先，使具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑以預定的比率於醚系溶劑、醇系溶劑、芳香族系溶劑及水中加熱溶解。

【0035】

就醚系溶劑而言並無特別限制，可列舉四氫呋喃、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚等，可單獨使用該等中之1種或將2種以上組合使用。其中，宜為四氫呋喃。

【0036】

就醇系溶劑而言並無特別限制，可列舉碳數1~7之脂肪族醇、芳香族醇、脂環族醇等，可單獨使用該等中之1種或將2種以上組合使用。其中，宜為碳數3~5之脂肪族醇，為異丙醇更佳。

【0037】

就芳香族系溶劑而言並無特別限制，可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、溶劑石腦油等，可單獨使用該等中之1種或將2種以上組合使用。其中，宜為甲苯。

【0038】

所使用的醚系溶劑、醇系溶劑及芳香族系溶劑的比例並無特別限制，以重量比宜為醚系溶劑：醇系溶劑：芳香族系溶劑=100：3~50：3~50，為100：5~35：5~35更佳。相對於100重量份之醚系溶劑，醇系溶劑的比例超過50重量份的話，會有製造步驟中在高溫時，具有陰離子性官能基之改性聚烯烴樹脂的溶解性降低，並且無法均勻地分散之情事。又，芳香族系溶劑的比例超過50重量份的話，會有粒子與粒子凝聚而大量生成凝聚物，並且無法均勻地分散之情事。又，醇系溶劑或芳香族系溶劑的比例未達3重量份的話，會有無法展現其效果而無法均勻地分散之情事。

【0039】

在加熱溶解具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑前的混合系統中，具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑的合計量、水、以及醚系

溶劑、醇系溶劑與芳香族系溶劑之總有機溶劑的比例可任意地選擇，以重量比而言宜為：具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑的合計量：水：總有機溶劑=100：50~800：11~900，為100：200~400：43~233更佳。水或總有機溶劑較多時，更容易引起改性聚丙烯樹脂對水的分散，但濃縮時需要時間、或容積效率，故經濟上變得不利，並不實用。水較少時，常有無法分散的情況。總有機溶劑較少時，會有加熱溶解時黏度顯著上昇，並且無法均勻地溶解，而造成無法均勻地分散之情事。

【0040】

加熱溶解時的溫度並無特別限制，宜為50℃以上。又，若為75℃以下，則為使用的有機溶劑之沸點以下，加熱溶解時不需要壓力容器，故為理想。溶解時間亦無特別限制，通常在1~2小時可完全溶解。

【0041】

然後，維持在相同溫度的狀態下添加鹼性物質。就鹼性物質而言並無特別限制，可列舉咪啉；氨；甲胺、乙胺、二甲胺、三乙胺、乙醇胺、二甲基乙醇胺等胺等，可單獨使用該等中之1種或將2種以上組合使用。理想的鹼性物質為二甲基乙醇胺。鹼性物質的使用量相對於改性聚丙烯樹脂之羧基，宜為1~5化學當量，為1.5~3.5化學當量更佳。本發明之自乳化型乳液，藉由維持在中性至鹼性中，更可保持安定性。就鹼性物質的添加方法而言，可直接添加，為了更均勻地混合，亦可以水稀釋後添加。又，添加鹼性物質的溫度及分散時間並無特別限制，與溶解溫度同樣於50℃~75℃，分散所需時間宜為1~2小時。

【0042】

然後，從得到的分散體中去除有機溶劑而得到自乳化型乳液。就去除有機溶劑而言，在減壓下餾去即可。餾去時的減壓程度、溫度並無特別限制，宜為約90~95KPa(絕對壓力)、20~60℃。此時，部分的水亦會餾去。利用減壓蒸餾餾

去有機溶劑與部分的水後之自乳化型乳液的組成(重量比)宜爲：改性聚丙烯：鹼性物質：水=1：0.06~0.33：1.5~4。又，減壓餾去後之有機溶劑殘留量相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂，宜爲1重量份以下，爲0.1重量份以下更佳，爲0重量份特佳。另外，亦可因應需要添加更多量的水。

【0043】

本發明之自乳化型乳液中可因應需要摻合硬化劑，並無特別限制，可列舉例如：水溶性多官能環氧樹脂、水溶性多官能碳二亞胺樹脂、多官能異氰酸酯化合物之水分散體、多官能具有矽烷基之水溶性矽烷偶聯劑等。該等之中，宜爲水溶性多官能環氧樹脂。就市售品之具體例而言，可列舉Nagase ChemteX(股)製的「Denacol(註冊商標)EX-512」、「Denacol EX-521」、「Denacol EX-614B」、「Denacol EX-821」、「Denacol EX-920」等。該等水溶性環氧樹脂相對於本發明之自乳化型乳液可用任意比例進行添加，宜使環氧基當量成爲與乳液中的改性聚丙烯樹脂所具有之酸價等量而進行摻合。

【0044】

另外，本發明之自乳化型乳液中，在不使黏著性能降低之範圍內，亦可摻合各種填充劑、顏料、著色劑、抗氧化劑等各種添加劑。

【0045】

在本發明獲得的自乳化型乳液對於聚烯烴系樹脂基材之密合性優良，故在塗裝、印刷、黏著、塗佈時的底漆、塗料、印墨、塗佈劑、黏著劑之用途係爲有效。

【0046】

就聚烯烴系樹脂基材而言，從以往習知的聚烯烴樹脂中進行適當地選擇即可，並無特別限制，例如可使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等。聚烯烴系樹脂基材中亦可因應需要摻合顏料、各種添加物。

〔實施例〕

【0047】

以下利用實施例具體地說明本發明，但本發明並非限定於該等之實施例。實施例中及比較例中單獨「份」係表示重量份。又，本發明採用的測量・評估方法係如下所述。

【0048】

1)乳液固體成分濃度的測量

取樣本之乳液約1g於50ml玻璃製稱量瓶中並精稱。然後使裝有樣本之稱量瓶於120℃之熱風乾燥機中乾燥2小時，將取出的稱量瓶放入乾燥器中，於室溫放置・冷卻30分鐘。從乾燥器取出稱量瓶並精稱重量，並且由熱風乾燥前後的重置變化(下述式)計算乳液固體成分濃度的重量%。

乳液固體成分濃度(重量%)=[(熱風乾燥前的樣本重量)-(熱風乾燥後的樣本重量)]/(熱風乾燥前的樣本重量)×100

【0049】

2)賦黏劑含量的定量

將上述固體成分濃度的測量所得到的乾燥樣本(樹脂)溶解於氘代氯仿(deuteriochloroform)中，使用Varian公司製核磁共振分析儀(NMR)“Gemini-400-MR”，利用¹H-NMR分析求得改性聚丙烯樹脂與賦黏劑的比率。

【0050】

3)乳液黏度的測量

使用東機產業(股)製“Viscometer TV-22”(E型黏度計)，將0.6g的樣本以轉子0.8°號(=48')×R24、range H、轉速5rpm、25℃的條件進行測量。

【0051】

4)乳液pH的測量

使用堀場製作所製“pH meter F-52”測量在25℃的值。另外，測量儀器的校正使用和光純藥工業(股)製苯二甲酸鹽pH標準液(pH：4.01)、中性磷酸鹽pH標準液(pH：6.86)、硼酸鹽pH標準液(pH9.18)實施3點測量。

【0052】

5)乳液Z平均粒徑的測量

使用Malvern公司製“Zetasizer Nano Nano-ZS Model ZEN3600”，將以0.05g/L的濃度製備的樣本於25℃進行3次測量並求其平均值。

【0053】

6)乳液的保存安定性評估

將實施例·比較例所製備而得的乳液以靜置狀態保存於40℃的培養箱(incubator)中，觀察乳液隨著時間的外觀變化。長時間(3個月以上)外觀上沒有變化者的程度係為良好。結果如表1所記載。

【0054】

7)烯烴系基材黏著性的評估

於實施例·比較例得到的乳液中摻合相對於乳液為0.5重量%之Dynol(註冊商標)604(AIR PRODUCTS(股)製)作為勻染劑。在測試片一端留約1cm作為拉伸試驗機夾具之夾持餘量而將摻合物使用#16E之線棒塗佈棒塗佈於PALTEK(股)公司製厚2mm、尺寸25mm×100mm之高密度聚乙烯測試片，並使其在100℃之熱風乾燥機中乾燥10分鐘。於剛從乾燥機取出的塗佈面上貼合尺寸25mm×200mm、厚60μm之OPP膜，使OPP膜之未處理面成為與夾具夾持餘量相同的方向，並施加120kg/m²的負載後在100℃之烘箱中熟成10分鐘，獲得黏著樣本。將從烘箱取出的黏著樣本在室溫放置一晚後，使用拉伸試驗機(Orientec公司製“RTM-100”)實施剝離試驗。拉伸條件係在試驗機的夾具之一側夾持聚乙烯測試片的端部，在另一側夾持OPP膜的端部，使用5kgf荷重元以50mm/分鐘的拉伸速度沿上下方

向拉伸而實施180°剝離試驗。相同試驗實施4次並將測量強度的平均值作為剝離強度。同時觀察剝離面並確認剝離狀態。

(判定)

◎：3.0N/cm以上(在聚乙烯界面剝離而得的部分與在OPP界面剝離而得的部分雙方混在一起，可獲得強的黏著強度)。

○：2.0N/cm以上未達3.0N/cm (聚乙烯界面剝離，可獲得較強的黏著性)。

△：1.0N/cm以上未達2.0N/cm (聚乙烯界面剝離，可獲得弱的黏著性)。

×：未達1.0N/cm (聚乙烯界面剝離，幾乎無法獲得黏著性)。

【0055】

8)塗膜耐水性的評估

於實施例·比較例得到的乳液中摻合相對於乳液為0.5重量%之Dynol(註冊商標)604(AIR PRODUCTS(股)製)作為勻染劑。將摻合物之塗佈液使用#40E線棒塗佈棒塗佈於厚25 μ m之OPP膜上，並利用熱風乾燥機以120℃、30分鐘使其乾燥。將得到的塗佈膜裁切成2.5cm×30cm之條狀，保存於放有二氧化矽凝膠之乾燥器內24小時並使其乾燥，獲得條狀塗膜(耐水性試驗樣本)。然後將各個條狀塗膜取出並放入密閉金屬罐中精稱塗膜重量。從金屬罐取出條狀塗膜並浸漬於40℃之溫水中5分鐘後，取出並將表面的附著水以紗布小心地擦掉，再放入密閉金屬罐中精稱。計算溫水浸漬前後之吸水所造成塗佈膜的重量增加率並作為耐水性的指標。依塗佈膜的重量增加率，評估基準定義如下。

○：溫水浸漬後的重量增加率 <2.5%

△：溫水浸漬後的重量增加率為 2.5~3.5%

×：溫水浸漬後的重量增加率 >3.5%

【0056】

實施例1

將188g去離子水、50g作為具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂之酸改性聚烯烴(使用茂金屬系催化劑聚合而得的丙烯-1-丁烯共聚物(76莫耳%之丙烯成分及24莫耳%之1-丁烯成分)，馬來酸酐之接枝量：2.4重量%，重量平均分子量：60000，於230℃之熔融黏度：1950mPa·s，熔點：70℃)、7.5g之YASUHARA CHEMICAL製的賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萘烯樹脂，以Hoy之計算式求得之SP值為 $8.73(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、70g四氫呋喃、5g異丙醇及5g甲苯放入設有攪拌機之燒瓶中，昇溫至70℃後在相同溫度加熱溶解2小時。然後，添加3.3g二甲基乙醇胺(胺基當量：0.037當量)並歷時2小時緩緩地冷卻至40℃。其後，在91KPa(絕對壓力)之減壓程度下餾去有機溶劑/水，獲得純白濁色之均勻乳液(1)。得到的該乳液(1)之固體成分濃度為35.4重量%，在25℃的黏度為36.7mPa·s，pH為8.4，平均粒徑為140nm。又，利用NMR確認了賦黏劑之含量係如進料組成比為15phr(相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂賦黏劑為15重量份)。將乳液(1)保存於40℃培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(1)，依照上述程序製作黏著樣本(1)及耐水性試驗樣本(1)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0057】

實施例2

與上述實施例1利用同樣的方法，僅將YASUHARA CHEMICAL製賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萘烯樹脂)的添加量調整為15g，獲得純白濁色之均勻乳液(2)。確認了得到的該乳液(2)之固體成分濃度為32.7重量%，在25℃之黏度為10.6mPa·s，pH為8.4，平均粒徑為175nm，賦黏劑之含量係如進料組成比為30phr(相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂賦黏劑為30重量份)。將乳液(2)保存於40℃培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變

化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(2)依照上述程序製作黏著樣本(2)及耐水性試驗樣本(2)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0058】

實施例3

與上述實施例1利用同樣的方法，僅將YASUHARA CHEMICAL製賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萜烯樹脂)的添加量調整為20g，獲得純白濁色之均勻乳液(3)。該乳液(3)之固體成分濃度為35.0重量%，在25℃之黏度為11.5mPa·s，pH為8.5，平均粒徑為174nm，賦黏劑含量係如進料組成比為40phr(相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂賦黏劑為40重量份)。乳液保存於40℃之培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(3)依照上述程序製作黏著樣本(3)及耐水性試驗樣本(3)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0059】

實施例4

與上述實施例1利用同樣的方法，僅將YASUHARA CHEMICAL製賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萜烯樹脂)的添加量調整為25.0g，獲得純白濁色之均勻乳液(4)。該乳液(4)之固體成分濃度為38.1重量%，在25℃之黏度為19.7mPa·s，pH為8.4，平均粒徑為175nm。賦黏劑含量係如進料組成比為50phr(相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂賦黏劑為50重量份)。乳液保存於40℃之培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(4)依照上述程序製作黏著樣本(4)耐水性試驗樣本(4)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0060】

實施例5

與上述實施例1利用同樣的方法，調整為添加20g之YASUHARA CHEMICAL製“YS Resin TO105”(改性萜烯樹脂，利用Hoy之計算式求得的SP值為 $8.73(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)作為賦黏劑，獲得純白濁色之均勻乳液(5)。該乳液(4)之固體成分濃度為34.2重量%，在25℃之黏度為10.4mPa·s，pH為8.5，平均粒徑為172nm。賦黏劑含量係如進料組成比為40phr(相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂賦黏劑為40重量份)。乳液保存於40℃之培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(5)依照上述程序製作黏著樣本(5)及耐水性試驗樣本(5)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0061】

實施例6

與上述實施例1利用同樣的方法，調整為添加30g之YASUHARA CHEMICAL製“YS Polystar T130”(萜烯酚樹脂，利用Hoy之計算式求得的SP值為 $8.81(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)作為賦黏劑，獲得微濁黃色之均勻乳液(6)。該乳液(6)之固體成分濃度為34.7重量%，在25℃之黏度為16.2mPa·s，pH為8.7，平均粒徑為188nm。賦黏劑含量係如進料組成比為60phr(相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂賦黏劑60重量份)。乳液保存於40℃之培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(6)依照上述程序製作黏著樣本(6)及耐水性試驗樣本(6)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0062】

以下，比較例1係具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂之乳液粒子並無內包賦黏劑之情況，比較例2使用乳化劑將具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂乳化，故與比較例1同樣並無內包賦黏劑。比較例3係嘗試將具有陰離子性官能

基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑同時利用乳化劑乳化，而無法形成均勻安定的乳液之例子。又，比較例4係嘗試僅將賦黏劑利用乳化劑乳化，而無法得到均勻安定的乳液之例子。

【0063】

比較例1

與上述實施例1利用同樣的方法，調整為僅不添加賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萘烯樹脂)，獲得純白濁色之均勻乳液(7)。該乳液(7)之固體成分濃度為30.7重量%，在25°C之黏度為24.0mPa·s，pH為8.7，平均粒徑為110nm。乳液保存於40°C之培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過3個月時外觀上並無觀察到變化。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(7)依照上述程序製作黏著樣本(7)耐水性試驗樣本(7)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0064】

比較例2

將50g作為具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂之酸改性聚烯烴(使用茂金屬系催化劑聚合而得的丙烯-1-丁烯共聚物(76莫耳%之丙烯成分及24莫耳%之1-丁烯成分)，馬來酸酐之接枝量：2.4重量%，重量平均分子量：60000，於230°C之熔融黏度：1950mPa·s，熔點：70°C)、150g四氫呋喃放入設有攪拌機之燒瓶中，昇溫至60°C並於相同溫度加熱溶解。確認溶解後，添加1.8g三乙胺，然後將5g花王(股)製“NEOPELEX (註冊商標)G-65”(烷基苯磺酸系；固體成分65%)溶解於5g四氫呋喃中作為乳化劑而添加，並均勻地攪拌。然後歷時1小時滴加300g去離子水，並於60°C攪拌30分鐘後冷卻至40°C。在90KPa(絕對壓力)之減壓程度下餾去有機溶劑/水，獲得乳白濁色之均勻乳液(8)。該乳液(8)之固體成分濃度為28.8重量%，在25°C之黏度為8.3mPa·s，pH為8.1，平均粒徑為360nm。乳液保存於

40℃之培養箱中，評估保存安定性之結果，在經過2週時觀察到沉降成分，並在經過3個月時固化相發生相分離而沉降。將該等結果整理於表1。又，使用乳液(8)依照上述程序製作黏著樣本(8)及耐水性試驗樣本(8)，並實施烯烴系基材黏著性及耐水性的評估。將結果整理於表2。

【0065】

比較例3

與比較例2利用同樣的方法，除了具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂之外，再摻合7.5g之YASUHARA CHEMICAL製賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萘烯樹脂)，並加熱溶解於150g四氫呋喃中，但滴加去離子水時大量地產生粗大粒子，並且無法得到均勻的分散體。

【0066】

比較例4(賦黏劑之乳化劑分散)

將20g之YASUHARA CHEMICAL製賦黏劑(“YS Resin TO125”；改性萘烯樹脂)在60℃加溫下溶解於17g甲苯中，將3g花王(股)製“NEOPELEX G-65”(烷基苯磺酸系；固體成分65%)溶解於3g四氫呋喃中作為乳化劑而添加。在相同溫度歷時20分鐘滴加30g去離子水，並於相同溫度攪拌30分鐘後，在90KPa(絕對壓力)之減壓程度下餾去有機溶劑/水，但無法得到均勻的分散體。

【0067】

將上述實施例、比較例中試作的乳液之組成與特性整理於表1，評估對於聚烯烴系樹脂基材之黏著特性並整理於表2。如由表1、2所，根據本發明，可不使用乳化劑且容易地製備含有賦黏劑之改性聚丙烯之乳液，藉由摻合賦黏劑，尤其與聚乙烯基材間的黏著性有大幅度地改善。

【0068】

〔表1〕

組成・特性 實施例/比較例		組成(重量份)					特性				
		具有陰離子性官能基之改性聚丙烯酸樹脂	賦黏劑			乳化劑	固體成分濃度 (wt%)	黏度(E 型) (mPa・s)	pH (-)	Z 平均粒徑 (nm)	乳液保存安定性
			YS RESIN TO125	YS RESIN TO105	YS POLYSTAR T130						
實施例-1	乳液(1)	100	15				35.4	36.7	8.4	140	3 個月時外觀並無變化
實施例-2	乳液(2)	100	30				32.7	10.6	8.4	175	
實施例-3	乳液(3)	100	40				35.0	11.5	8.5	174	
實施例-4	乳液(4)	100	50				38.1	19.7	8.4	175	
實施例-5	乳液(5)	100		40			34.2	10.4	8.5	172	
實施例-6	乳液(6)	100			60		34.7	16.2	8.7	188	
比較例-1	乳液(7)	100					30.7	24.0	8.7	110	
比較例-2	乳液(8)	100				10	28.8	8.3	8.1	360	在 2 週時產生沉降物，在 3 個月時為固/液分離的狀態
比較例-3	乳液(9)	100	15			10	無法得到均勻的分散體				-
比較例-4	乳液(10)		20			3	無法得到均勻的分散體				-

【0069】

〔表2〕

實施例・ 比較例	黏著・耐水性試驗 樣本	黏著性評估			耐水性 評估
		剝離強 度(N/cm)	評估	剝離狀態	
實施例-1	黏著・耐水性試驗 樣本(1)	1.4	△	聚乙烯面側界面剝離	○
實施例-2	黏著・耐水性試驗 樣本(2)	2.9	○	聚乙烯面側界面剝離	○
實施例-3	黏著・耐水性試驗 樣本(3)	4.2	◎	聚乙烯/OPP 兩界面 剝離	○
實施例-4	黏著・耐水性試驗 樣本(4)	4.5	◎	聚乙烯/OPP 兩界面 剝離	○
實施例-5	黏著・耐水性試驗 樣本(5)	3.9	◎	聚乙烯/OPP 面側界面 剝離	○
實施例-6	黏著・耐水性試驗 樣本(6)	4.1	◎	聚乙烯/OPP 面側界面 剝離	○
比較例-1	黏著・耐水性試驗 樣本(7)	0.4	×	聚乙烯面側界面剝離	○
比較例-2	黏著・耐水性試驗 樣本(8)	0.2	×	聚乙烯面側界面剝離	×

〔產業上利用性〕

【0070】

本發明之自乳化型乳液對於聚烯烴系樹脂基材之密合性優良，故用在塗裝、印刷、黏著、塗佈時的底漆、塗料、印墨、塗佈劑、黏著劑之用途係為有效。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種自乳化型乳液，含有具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑，該自乳化型乳液之 Z 平均粒徑為500nm以下，並滿足下述(1)及(2)：

(1)具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂會在沒有乳化劑的存在下分散於水中；

(2)由具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂構成的分散體粒子內包有賦黏劑。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之自乳化型乳液，其中，該賦黏劑相對於100重量份之改性聚丙烯樹脂為5重量份以上80重量份以下之範圍內。

【第3項】

一種黏著劑組成物，含有如申請專利範圍第1或2項之自乳化型乳液。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之黏著劑組成物，其係聚烯烴系樹脂用黏著劑。

【第5項】

一種自乳化型乳液的製造方法，係如申請專利範圍第1或2項之自乳化型乳液的製造方法，其特徵為：使具有陰離子性官能基之改性聚丙烯樹脂與賦黏劑一起加熱溶解於溶劑及水中，並於添加鹼性物質後將該溶劑去除。