



(10) 授权公告号 CN 111770962 B

(45) 授权公告日 2024.06.25

(21) 申请号 201980016289.7

矢田实 高本直辅

(22) 申请日 2019.02.28

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111770962 A

专利代理师 蔡晓菡 李志强

(43) 申请公布日 2020.10.13

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C08L 23/26 (2006.01)

2018-036784 2018.03.01 JP

C08L 33/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.31

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 123/00 (2006.01)

C09D 123/28 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09D 133/06 (2006.01)

PCT/JP2019/007854 2019.02.28

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101421366 A, 2009.04.29

W02019/168107 JA 2019.09.06

JP 2007291282 A, 2007.11.08

JP S5744645 A, 1982.03.13

(73) 专利权人 日本制纸株式会社
地址 日本东京都

审查员 马庆

(72) 发明人 神埜胜 阿部仁美 早川润一

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

树脂组合物

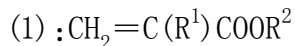
(57) 摘要

课题在于提供溶液稳定性和在非极性基材上的附着性优异,且能够形成耐剥落性也优异的涂膜的作为底层涂料的原料的树脂组合物。树脂组合物,其含有:成分A:改性聚烯烃树脂、成分B:至少末端具有官能团、且数均分子量为1,000~20,000的含有源自下述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i)的聚合物。(1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表示的基团,n表示1~18的整数。)

1. 树脂组合物,其含有下述成分A和下述成分B,

成分A:用含有成分C:(甲基)丙烯酸酯的改性材料改性的重均分子量为20,000~200,000的改性聚烯烃树脂,

成分B:至少末端具有源自分子内具有至少1个羧基的硫醇类的羧基、且数均分子量为1,000~20,000的含有源自下述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i)和源自具有不饱和键的芳香族化合物的结构单元的聚合物,



前述通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表示的基团, n 表示1~18的整数。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,前述结构单元(i)含有40%以上源自前述通式(1)表示的化合物中的碳原子数为4~12的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i-i)。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,前述成分C是碳原子数为4~12的(甲基)丙烯酸酯。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,前述成分A为重均分子量为20,000~200,000的氯化聚烯烃树脂。

5. 底层涂料,其包含权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。

背景技术

[0002] 聚丙烯等的聚烯烃基材具有优异的性能且廉价。因此,聚烯烃基材广泛用于塑料成型部件、食品包装材料的各种膜等。使用聚烯烃基材时,以表面保护、美观的改善为目的,大多对聚烯烃基材的表面实施印刷、涂装。

[0003] 聚烯烃基材是非极性基材,表面自由能低,而且具有结晶性。因此,聚烯烃基材具有难以附着油墨、涂料的问题。鉴于这样的问题,在印刷、涂装等时,广泛采用将氯化聚烯烃树脂添加到油墨、涂料中,提高在聚烯烃基材上的附着性的方法。

[0004] 附属于汽车外板部的部件、家电产品等的部件也广泛使用聚烯烃基材等的塑料成型品。通常,以提高面层涂膜与成型品的附着性为目的,将含有氯化聚烯烃树脂等的底层涂料在面层涂装前涂布于塑料成型品。

[0005] 近年来,在汽车外板部的涂装中,提出了将塑料成型品与汽车外板部一体化后进行涂装的方法(参照例如专利文献1)。这样的涂装方法可使涂装线一元化,因此可期待所使用的涂料量的降低,从而可期待成本的降低。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2012-213692号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 专利文献1中记载的涂装方法不仅在塑料成型品上,在为金属的汽车外板部上也涂布底层涂料。因此,在汽车外板部形成一定厚度的涂膜时,面涂层减少底层涂料层的程度。另外,底层涂料层对飞石导致的涂膜剥离的耐性(耐剥落性)差,因此有涂装部分整体的耐剥落性降低的问题。

[0011] 另外,作为多用于汽车外板部的涂装,可列举电沉积涂装。电沉积涂装处理利用被涂物与涂料间的极性差,因此用于电沉积涂装的涂料需要极性比较高。因此,希望电沉积涂装面是高极性的,并增多底层涂料树脂的极性的官能团量。但是,一般如果增多极性的官能团量,则溶液性状恶化,有难以实用化的问题。

[0012] 本发明的课题为提供作为底层涂料的原料的树脂组合物,其溶液稳定性和在非极性基材上的附着性优异,且可以形成耐剥落性也优异的涂膜。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果发现,通过在改性聚烯烃树脂中混合至少末端具有官能团、且数均分子量为1,000~20,000的含有源自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的聚合物,可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明人等提供下述的(1)~(8)。

[0016] (1)树脂组合物,其含有下述成分A和下述成分B。

[0017] 成分A:改性聚烯烃树脂。

[0018] 成分B:至少末端具有官能团、且数均分子量为1,000~20,000的含有源自下述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i)的聚合物。

[0019] (1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$

[0020] (前述通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表示的基团,n表示1~18的整数。)

[0021] (2)上述(1)所述的树脂组合物,其中,前述成分A为用下述成分C改性的改性聚烯烃树脂。

[0022] 成分C:(甲基)丙烯酸酯

[0023] (3)上述(1)或(2)所述的树脂组合物,其中,前述结构单元(i)含有40%以上源自前述通式(1)表示的化合物中的碳原子数为4~12的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i-i)。

[0024] (4)上述(1)~(3)中任一项所述的树脂组合物,其中,前述成分C为碳原子数4~12的(甲基)丙烯酸酯。

[0025] (5)上述(1)~(4)中任一项所述的树脂组合物,其中,前述成分A是氯化聚烯烃树脂。

[0026] (6)上述(1)~(5)中任一项所述的树脂组合物,其中,前述成分A的重均分子量为20,000~200,000。

[0027] (7)上述(1)~(6)中任一项所述的树脂组合物,其中,前述末端的官能团是羧基。

[0028] (8)底层涂料,其包含上述(1)~(7)中任一项所述的树脂组合物。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,可提供作为底层涂料的原料的树脂组合物,其溶液稳定性和在非极性基材上的附着性优异,且可形成耐剥落性也优异的涂膜。

具体实施方式

[0031] 以下,根据优选的实施方式详细说明本发明。

[0032] 要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是丙烯酸和甲基丙烯酸的总称,“(甲基)丙烯基改性((meth)acryl-modified)”是丙烯基改性(acryl-modified)和甲基丙烯基改性(methacryl-modified)的总称。

[0033] [1.树脂组合物]

[0034] 本发明的树脂组合物含有:成分A:改性聚烯烃树脂、和成分B:至少末端具有官能团、且数均分子量为1,000~20,000的含有源自下述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i)的聚合物。本发明的树脂组合物可以是在成分A中混合成分B得到的树脂组合物,也可以是在成分A中混合成分B后,进一步通过改性剂(例如通过氯和/或酸)进行了改性的树脂组合物。

[0035] (1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$

[0036] (通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 所示的基团,n表示1~18的整数。)

[0037] 本发明的树脂组合物含有成分A,因此可以提供作为底层涂料的原料的树脂组合物,其在非极性基材上的附着性优异,且可形成耐剥落性优异的涂膜。另外,本发明的树脂组合物含有成分B,因此溶液稳定性优异。

[0038] 本发明的树脂组合物优选使用氯化了的树脂。在此所述的“氯化了的树脂”包括成分A氯化了的树脂、成分B氯化了的树脂、成分A和成分B氯化了的树脂。本发明的树脂组合物更优选使用成分(A)氯化了的树脂。

[0039] [1-1.成分A]

[0040] 成分A为改性聚烯烃树脂。本发明的树脂组合物含有改性聚烯烃树脂,因此可以提供作为底层涂料的原料的树脂组合物,其在非极性基材上的附着性优异,且可形成耐剥落性优异的涂膜。

[0041] [聚烯烃树脂]

[0042] 聚烯烃树脂是烯烃的聚合物即可。对于聚烯烃树脂,在烯烃的聚合物中,优选作为聚合催化剂使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂得到的聚烯烃树脂,更优选作为聚合催化剂使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂得到的聚丙烯树脂、或者丙烯和 α -烯烃(例如乙烯、丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-庚烯)共聚得到的聚烯烃树脂,进一步优选作为聚合催化剂使用茂金属催化剂得到的丙烯系无规共聚物,进一步更优选作为聚合催化剂使用茂金属催化剂得到的聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物、或者乙烯-丙烯-丁烯共聚物。要说明的是,如果使用茂金属催化剂,则所得到的聚烯烃树脂具有分子量分布窄、无规共聚性优异、组成分布窄、可共聚的共聚单体的范围广的特征。

[0043] 在此,丙烯系无规共聚物是指聚丙烯、丙烯和 α -烯烃无规共聚得到的聚烯烃树脂,可列举例如聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物。

[0044] 要说明的是,构成聚烯烃树脂的(共)聚合物可以是单独1种,也可以是多种的(共)聚合物的组合。

[0045] 茂金属催化剂可以使用公知的催化剂。例如可列举下述成分(1)和成分(2)、进一步根据需要组合成分(3)得到的催化剂。其中,茂金属催化剂优选下述成分(1)和成分(2)、进一步根据需要组合成分(3)得到的催化剂。

[0046] 成分(1):茂金属配位化合物,其是具有至少1个共轭五元环配体的周期表第4~6族的过渡金属化合物。

[0047] 成分(2):离子交换性层状硅酸盐。

[0048] 成分(3):有机铝化合物。

[0049] 聚烯烃树脂的结构可以是通常的高分子化合物所采取的等规立构、无规立构、间规立构等的任一种。这些结构中,考虑到在聚烯烃基材上的附着性、特别是低温干燥下的附着性,优选使用茂金属催化剂时采取的等规立构的聚烯烃树脂。

[0050] 作为聚烯烃树脂的成分组成,丙烯结构单元含有率优选为60重量%以上,更优选为70重量%以上,进一步优选为80重量%以上。如果丙烯成分为60重量%以上,则对于丙烯基材的附着性(粘接性)能够变得更好。

[0051] 要说明的是,聚烯烃树脂的丙烯结构单元含有率可以是原料的使用比例,也可以是通过NMR分析算出的值。但是,这些值通常是一致的。

[0052] [改性]

[0053] 成分A是聚烯烃树脂的改性物。改性的种类可列举例如氯化;环氧化;羟基化;羧酸酐化;羧酸化;(甲基)丙烯基改性等公知的改性。改性聚烯烃树脂可以通过将聚烯烃树脂采用公知的方法改性而制备。

[0054] ((甲基)丙烯基改性)

[0055] 改性聚烯烃树脂优选通过成分C:(甲基)丙烯酸酯改性的改性聚烯烃树脂,更优选通过碳原子数为4~12的(甲基)丙烯酸酯改性的改性聚烯烃树脂。作为(甲基)丙烯酸酯,可列举例如(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0056] 要说明的是,关于聚烯烃树脂的采用(甲基)丙烯酸酯的改性操作如后所述。

[0057] 树脂相对于成分C的重量比率(树脂/成分C)优选为10/90~90/10,更优选为30/70~80/20,进一步优选为50/50~70/30。

[0058] 要说明的是,树脂相对于成分C的重量比率可利用成分C相对于树脂的使用量算出。另外,在此所述的“树脂”是指聚烯烃树脂本身、酸改性氯化聚烯烃树脂等与成分C的改性反应中使用的树脂。

[0059] (羧酸(酐)化)

[0060] 改性聚烯烃树脂可以是将聚烯烃树脂通过羧酸改性得到的酸改性物。作为羧酸,没有特别限定,可列举例如 α , β -不饱和羧酸和 α , β -不饱和羧酸的衍生物(例如马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、衣康酸、衣康酸酐、乌头酸、乌头酸酐、纳迪克酸酐(無水ハイミック酸)、(甲基)丙烯酸)。其中,羧酸优选 α , β -不饱和羧酸的酸酐或(甲基)丙烯酸,更优选马来酸酐或(甲基)丙烯酸。

[0061] 将聚烯烃树脂用酸改性时,酸的含有率优选为1.0~20重量%,更优选为2.0~15重量%,进一步优选为2.5~10重量%。

[0062] 要说明的是,酸的含有率可通过公知的方法测定。例如,可通过碱滴定法求得。

[0063] (氯化)

[0064] 改性聚烯烃树脂可以是将聚烯烃树脂氯化得到的氯化聚烯烃树脂。

[0065] 将聚烯烃树脂氯化时,其氯含有率优选为10重量%以上,更优选为15重量%以上。如果氯含有率为10重量%以上,则所得到的改性聚烯烃树脂在以乙醇、异丙醇等醇类为代表的各种溶剂类中的分散性优异。氯含有率的上限优选为40重量%以下。如果氯含有率为40重量%以下,则所得到的改性聚烯烃树脂在聚烯烃基材上的附着性优异。

[0066] 推测如果氯含有率在该范围,则改性聚烯烃树脂的极性增加,或者改性聚烯烃树脂由于氯原子之间的立体障碍而容易显示直链结构。因此,推测树脂组合物在各种有机溶剂中的分散性和在基材上的附着性优异。

[0067] 要说明的是,氯含有率可基于JIS-K7229(1995)测定。

[0068] 改性聚烯烃树脂可以为将聚烯烃树脂利用多种改性材料改性的改性聚烯烃树脂。作为这样的改性聚烯烃树脂,可列举例如进行了上述的(甲基)丙烯基改性、羧酸化和氯化中的至少2种改性的改性聚烯烃树脂。

[0069] 要说明的是,改性聚烯烃树脂是通过多种改性材料改性的改性聚烯烃树脂时,多个改性可以一次性进行,也可以分别进行。以下,作为一个例子,说明用酸改性后,进行氯

化处理,进一步进行(甲基)丙烯基改性的情况。

[0070] 首先,将聚烯烃树脂用酸改性。将聚烯烃树脂用酸改性的方法可使用公知的方法。例如可列举将聚烯烃树脂熔融,添加用于改性的酸和自由基反应引发剂的方法。对反应装置没有特别限定,例如可以使用挤出机进行改性反应。

[0071] 接着将进行了酸改性的聚烯烃树脂氯化。作为氯化的方法,可使用公知的方法。可列举例如将进行了酸改性的聚烯烃树脂溶解在氯仿等氯系溶剂中后,吹入氯气,导入氯的方法等。更详细地,氯化可将进行了酸改性的聚烯烃树脂分散或溶解于水、四氯化碳或氯仿等介质中,在催化剂存在下或紫外线照射下,在加压或常压下在50~140°C的温度范围吹入氯气而进行。

[0072] 氯化时使用氯系溶剂时,氯系溶剂通常可减压蒸馏除去或者用别的有机溶剂置换。

[0073] 最后,将进行了酸改性和氯化的酸改性氯化聚烯烃树脂进行(甲基)丙烯基改性。(甲基)丙烯基改性例如可对酸改性氯化聚烯烃树脂共聚成分C而制备。成分C可逐次添加至酸改性氯化聚烯烃树脂,也可以一次性添加。另外,也可以向酸改性氯化聚烯烃树脂添加成分C以外的单体。

[0074] 共聚可以通过熔融法、溶液法等公知的方法进行。利用熔融法时,有操作简单,而且反应时间短的优点。利用溶液法时,副反应少,可以得到均匀地接枝聚合的改性聚烯烃树脂。

[0075] 利用熔融法时,在自由基反应引发剂存在下将酸改性氯化聚烯烃树脂加热溶解(加热熔融)与成分C反应。成分C可以是聚合前的单体的形态,也可以是聚合后的聚合物的形态。加热溶解的温度等于或高于酸改性氯化聚烯烃树脂的熔点即可,优选为等于或高于酸改性氯化聚烯烃树脂的熔点且为300°C以下。加热溶解时,可以使用班伯里密炼机、捏合机、挤出机等仪器。

[0076] 利用溶液法时,将酸改性氯化聚烯烃树脂溶解于有机溶剂后,在自由基反应引发剂存在下与成分C加热搅拌进行反应。成分C可以是聚合前的单体的形态,也可以是聚合后的聚合物的形态。

[0077] 作为有机溶剂,优选使用甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂。反应时的温度优选为100~180°C。

[0078] 作为用于熔融法和溶液法中的自由基反应引发剂,可列举例如有机过氧化物系化合物、偶氮腈类等。

[0079] 作为有机过氧化物系化合物,可列举例如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、过氧化苯甲酰、过氧化二月桂基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、氢过氧化枯烯、过氧化氢叔丁基、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-环己烷、过氧化环己酮、过苯甲酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过辛酸枯基酯。自由基反应引发剂根据进行自由基聚合的温度选择具有适当的半衰期温度的即可。

[0080] [稳定剂]

[0081] 将酸改性氯化聚烯烃树脂进行(甲基)丙烯基改性时,可以以酸改性氯化聚烯烃树脂中含有任意的稳定剂的形态改性。

[0082] 作为任选的稳定剂,可列举例如环氧化合物;作为聚氯乙烯树脂的稳定剂使用的硬脂酸钙、硬脂酸铅等金属皂类;二月桂酸二丁基锡、苹果酸二丁酯等有机金属化合物类;水滑石类化合物。

[0083] 环氧化合物没有特别限定,优选可与进行了氯化等的改性的树脂相容的环氧化合物。例如可列举环氧当量为100至500左右、每1个分子具有1个以上环氧基的化合物。作为这样的环氧化合物,可列举例如将天然的具有不饱和基团的植物油用过乙酸等过酸环氧化得到的环氧化植物油(环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油等);将油酸、妥儿油脂肪酸、大豆油脂肪酸等不饱和脂肪酸环氧化而得到的环氧化脂肪酸酯类;环氧化四氢邻苯二甲酸酯等环氧化脂环式化合物;双酚A或多元醇与表氯醇缩合得到的例如双酚A缩水甘油醚、乙二醇缩水甘油醚、丙二醇缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚等醚类;丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、癸基缩水甘油醚、硬脂基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、仲丁基苯基缩水甘油醚、叔丁基苯基缩水甘油醚、苯酚聚氧乙烯缩水甘油醚等所代表的单环氧化合物类。

[0084] 稳定剂可以是单独1种,也可以是2种以上的组合。

[0085] 以酸改性氯化聚烯烃树脂包含任选的稳定剂的形态改性时,稳定剂相对于酸改性氯化聚烯烃树脂的重量比率优选为1~20重量%(换算为固体成分)。

[0086] [物性]

[0087] 成分A的重均分子量(Mw)的下限优选为20,000以上。如果重均分子量为20,000以上,则改性聚烯烃树脂的凝集力充分,树脂组合物在基材上的附着性优异。另外,其上限优选为200,000以下。如果重均分子量为200,000以下,则与和涂料中含有的成分A不同的其它树脂的相容性良好,树脂组合物在基材上的附着性优异。作为成分A的重均分子量的一个实施方式,优选为20,000~200,000。

[0088] 要说明的是,重均分子量可通过凝胶渗透色谱(GPC)法由标准聚苯乙烯标准曲线求得。

[0089] 在此,成分A的重均分子量与对实施改性操作前的氯化聚烯烃树脂测定的重均分子量通常是一致的。

[0090] [1-2.成分B]

[0091] 成分B是至少末端具有官能团、且数均分子量为1,000~20,000的包含源自通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i)的聚合物。本发明的树脂组合物含有成分B,因此溶液稳定性优异。

[0092] (1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$

[0093] (通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表示的基团,n表示1~18的整数。)

[0094] 在此,源自某单体的结构单元是指将某单体用于聚合反应时得到的结构单元。

[0095] 如果通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的碳原子数为4~12,则使用由树脂组合物形成的底层涂料时,可以形成耐剥落性更优异的涂膜,因此优选。

[0096] [成分B的结构单元]

[0097] 成分B包含源自通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i)。成分B包含源自通式(1)表示的化合物中的碳原子数为4~12的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(i-i)(以下也称为

结构单元(i-i))时,成分B中的结构单元(i-i)的含有率优选为40重量%以上,更优选为60重量%以上。由此,将树脂组合物与其它成分组合,例如作为涂料组合物时,与其它成分的相容性变得良好。另外,由树脂组合物形成的底层涂料变得能保持适度的柔软性,能够形成可提高耐剥落性的涂膜。进而,将改性聚烯烃树脂和成分B混合时的相容性提高,溶液稳定性提高。

[0098] 结构单元(i-i)的含有率通常与通式(1)表示的碳原子数为4~12的(甲基)丙烯酸酯单体相对于制备聚合物时使用的全部单体重量的重量百分率一致。

[0099] 结构单元(i)可以是1种单独的结构单元,也可以是2种以上的结构单元。

[0100] 成分B可以含有结构单元(i)以外的结构单元(以下也称为“其它的结构单元”)。作为其它的结构单元,可列举例如源自 α,β -不饱和羧酸的结构单元(例如源自(甲基)丙烯酸的结构单元)、结构单元(i)以外的源自 α,β -不饱和羧酸酯的结构单元(例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯)、源自具有不饱和键的芳香族化合物(例如二乙烯基苯)的结构单元。

[0101] [官能团]

[0102] 作为聚合物所具有的官能团的种类,可列举例如羧基、羟基、烷氧基甲硅烷基、酰胺基、硫醇基。聚合物可以仅具有1种这些官能团,也可以具有2种以上。通过具有这些官能团,与电沉积涂装面的亲和性提高,使用树脂组合物时的附着力提高。

[0103] 向聚合物的至少末端导入官能团的方法可以采用公知的方法。例如使用分子内具有至少1个官能团的硫醇类和适当的自由基反应引发剂进行(甲基)丙烯酸酯的聚合的方法、使用具有官能团的试剂进行可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合的方法。使用分子内具有至少1个官能团的硫醇类和适当的自由基反应引发剂进行(甲基)丙烯酸酯聚合时,与使用具有官能团的试剂的可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合相比,有可以低成本进行的优点。

[0104] 作为一个例子,说明作为官能团导入羧基的方法。如果使用分子内具有至少1个羧基的硫醇类和适当的自由基反应引发剂,则具有羧基的硫醇类与(甲基)丙烯酸酯之间发生硫醇·烯反应,在(甲基)丙烯酸酯聚合物的末端导入源自硫醇类的羧基。

[0105] 作为分子内具有至少1个官能团的硫醇类,可列举例如 α -巯基丙酸(硫代乳酸)、 β -巯基丙酸、2,3-二巯基丙酸、巯基乙酸、邻巯基苯甲酸(硫代水杨酸)、间巯基苯甲酸、对巯基苯甲酸、硫代苹果酸、硫羟碳酸、邻硫代香豆酸、 α -巯基丁酸(巯基丁酸)、 β -巯基丁酸、 γ -巯基丁酸、巯基组氨酸、11-巯基十一烷酸等含有羧基的硫醇类;巯基甲醇、1-巯基乙醇、1-巯基丙醇、1-巯基-2,3-丙二醇,1-巯基-2-丁醇、1-巯基-2,3-丁二醇、1-巯基-3,4-丁二醇,1-巯基-3,4,4'-丁三醇、2-巯基-3-丁醇、2-巯基-3,4-丁二醇、2-巯基-3,4,4'-丁三醇等含有羟基的硫醇类;3-巯基丙基-三甲氧基硅烷、3-巯基丙基-三乙氧基硅烷、3-巯基丙基-单甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基-单苯基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基-二甲基单甲氧基硅烷、3-巯基丙基-单甲基二乙氧基硅烷、4-巯基丁基-三甲氧基硅烷、3-巯基丁基-三甲氧基硅烷等的含有烷氧基甲硅烷基的硫醇类。

[0106] 作为与分子内具有至少1个官能团的硫醇类一起使用的自由基反应引发剂,可列举例如有机过氧化物系化合物、偶氮腈类。

[0107] 作为有机过氧化物系化合物,可列举例如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、过氧化苯甲酰、过氧化二月桂基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、氢过氧化枯烯、过氧化氢叔丁基、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁

基过氧化)-环己烷、过氧化环己酮、过苯甲酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过辛酸枯基酯。自由基反应引发剂根据进行自由基聚合的温度选择具有适当的半衰期温度的即可。

[0108] 成分B优选在两末端导入官能团的聚合物。向聚合物的两末端导入官能团的方法可使用公知的方法。例如,使用具有官能团的引发剂和具有不饱和碳碳双键的(甲基)丙烯酸酯(以下也称为“保有官能团的(甲基)丙烯酸酯)进行(甲基)丙烯酸酯的聚合的方法、使用具有官能团的试剂进行可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合的方法。

[0109] [数均分子量]

[0110] 成分B的数均分子量(Mn)为1,000~20,000,优选为1,500~15,000,更优选为2,000~10,000。

[0111] 成分B的数均分子量小意味着成分B的分子尺寸小。因此,与成分A混合时的熵变化量大,相容性得到改善。如果成分B的分子量大于20,000,则有时难以得到上述的效果。另外,如果成分B的分子量小于1,000,则有时在基材上的附着力下降。

[0112] 树脂组合中成分A相对于成分B的重量比率(成分A/成分B)优选为90/10~10/90,更优选为90/10~20/80,进一步优选为90/10~50/50。

[0113] [1-3. 任选成分]

[0114] 本发明的树脂组合除了成分A和成分B,还可以含有其他任选成分。作为任选成分,可列举例如用于抑制氯的脱离的稳定剂。

[0115] 稳定剂可列举例如环氧化合物;作为聚氯乙烯树脂的稳定剂使用的硬脂酸钙、硬脂酸铅等金属皂类;二月桂酸二丁基锡、苹果酸二丁酯等有机金属化合物类;水滑石类化合物。稳定剂优选环氧化合物。环氧化合物例如可列举作为聚烯烃树脂或氯化聚烯烃树脂的改性时可含有的任选稳定剂所列举的环氧化合物。其中,优选与氯化了的改性聚烯烃树脂相容的环氧化合物。稳定剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0116] [1-4. 形态]

[0117] 树脂组合可以是含有成分A和成分B以及分散介质的分散树脂组合物的形态。要说明的是,本说明书中,“分散介质”包括可以溶解改性聚烯烃树脂的溶剂,“分散树脂组合”可以是树脂组合物的溶液。

[0118] 作为分散介质,可列举例如甲苯、二甲苯等芳香族烃;环己烷、甲基环己烷等脂环式烃;己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯等酯;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等醇;乙二醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等二醇;水。

[0119] 分散介质可以是单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0120] [1-5. 树脂组合物的用途]

[0121] 本发明的树脂组合可用作金属和/或树脂用的粘合剂、底层涂料、涂料用基料、油墨用基料等。其中,本发明的树脂组合可提供附着性良好、能够形成耐剥落性优异的涂膜的底层涂料,因此作为汽车涂料用基料、汽车涂装用底层涂料是有用的。

实施例

[0122] 以下通过实施例更详细地说明本发明。以下的实施例用于更好地说明本发明,并

不限定本发明。要说明的是,物性值等测定方法只要没有另外记载就是上述记载的测定方法。另外,“份”只要没有特别说明就是重量换算的。

[0123] [重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn)]:

[0124] 对于制造例中制造的聚烯烃树脂,通过GPC按照下述条件进行测定。

[0125] 装置:HLC-8320GPC(Tosoh Corp.制造)

[0126] 柱:TSK-gel G-6000 H×L,G-5000 H×L,G-4000 H×L,G-3000 H×L,G-2000 H×L(Tosoh Corp.制造)

[0127] 洗脱液:THF

[0128] 流速:1mL/min

[0129] 温度:泵烘箱、柱烘箱40℃

[0130] 进样量:100μL

[0131] 标准物质:聚苯乙烯 EasiCal PS-1(Agilent Technology公司制造)

[0132] [马来酸酐的含有率(%)]:

[0133] 采用碱滴定法,通过按照JIS K 0070(1992)的方法进行测定。

[0134] [酸改性氯化聚烯烃树脂相对于(甲基)丙烯酸酯的重量比率]:

[0135] 通过各成分的使用量算出。

[0136] [氯含有率(重量%)]:

[0137] 通过按照JIS-K7229(1995)的方法进行测定。

[0138] [树脂分散液的稳定性]:

[0139] 对实施例和比较例中得到的含有改性聚烯烃树脂的树脂组合物的甲苯分散液,按照下述基准目视评价刚制造后和制造后经过1周后的性状。如果为A~C,则能够使用。

[0140] A:刚制造后和经过1周后均未观察到分散液的分离,为良好的溶液性状。

[0141] B:刚制造后和经过1周后分散液的浊度均高,但未观察到分散液的分离。

[0142] C:刚制造后未观察到分散液分离,但经过1周后观察到分散液分离。

[0143] D:刚制造后和经过1周后均观察到分散液的分离。

[0144] [涂料稳定性]:

[0145] 向实施例和比较例中得到的含有改性聚烯烃树脂的树脂组合物的甲苯分散液中进一步配混甲苯,制成固体成分为20重量%的甲苯分散液。向聚氨酯树脂(日立化成工业制固体成分30重量%)90份中加入所制备的甲苯分散液(固体成分20重量%)15份,用振荡机搅拌10分钟,观察在室温静置1天后的溶液性状。按照下述基准由溶液的分离状态目视评价涂料稳定性(配混树脂的相容性)。如果为A~C,则能够使用。

[0146] A:未观察到溶液的增粘、分离,为良好的溶液性状。

[0147] B:溶液稍微增粘,但未观察到分离等。

[0148] C:没有成分的分离,但溶液中确认到微粒。

[0149] D:目视可确认成分的分离。

[0150] [附着性试验]:

[0151] 在涂装板的涂膜上以1mm间隔纵横刻入到达基底的线状的刻痕,制作100个分区(棋盘格),在其上密合赛璐玢胶带,沿180°方向撕下。密合赛璐玢胶带并撕下的操作对相同的100个分区各进行10次,按照以下所示的基准评价附着性(粘结性)。剥离了的涂膜的分区

如果为50个以下则实用上没有问题。

[0152] A:没有涂膜的剥离。

[0153] B:剥离了的涂膜的分区为1个以上且10个以下。

[0154] C:剥离了的涂膜的分区多于10个且为50个以下。

[0155] D:剥离了的涂膜的分区多于50个。

[0156] [耐汽油醇性试验]:

[0157] 将涂装板浸渍在普通汽油/乙醇=9/1 (v/v) 中120分钟,观察涂膜的状态,按照以下所示的基准评价耐汽油醇性。如果涂膜表面没有产生剥离,则实用上没有问题。

[0158] A:涂膜表面没有变化。

[0159] B:涂膜表面观察到微微的变化但是未观察到剥离。

[0160] C:涂膜表面观察到变化但是没有产生剥离。

[0161] D:涂膜表面产生剥离。

[0162] [耐剥落试验]:

[0163] 在冷却至-20°C的低温室冷却涂装板。在飞石试验机(Suga试验机公司制造、JA-400型)的试验板安装部垂直固定冷却了的涂装板,使与水平呈90°角,以5kgf/cm²的空气压用5秒吹附7号碎石100g,使试验板带伤。然后,将涂装板水洗,干燥,在涂面密合赛璐玢胶带。持胶带的一端撕下,除去由于剥落而浮起的涂膜,按照下述基准评价剥离伤的程度。剥离伤的评价在被冲击部的纵70mm×横70mm的框内进行。

[0164] A:最好。相对于评价面积的剥离面积率为0.0%以上且小于0.7%。

[0165] B:好。相对于评价面积的剥离面积率为0.7%以上且小于1.2%。

[0166] C:允许范围。相对于评价面积的剥离面积率为1.2%以上且小于3.5%。

[0167] D:最差。相对于评价面积的剥离面积率为3.5%以上。

[0168] [制造例1:改性聚烯烃树脂(A-1)的制造]:

[0169] 将以茂金属催化剂为聚合催化剂制造的作为聚烯烃树脂的丙烯系无规共聚物(丙烯结构单元含有率:96重量%、乙烯结构单元含有率:4重量%)100份、和作为 α,β -不饱和羧酸环状酐的马来酸酐10份、作为自由基引发剂的过氧化二叔丁基2份均匀混合,供给至双轴挤出机(L/D=60、直径=15mm、第1料筒~第14料筒)。

[0170] 以滞留时间为10分钟、转速200rpm、料筒温度为100°C(第1、2料筒)、200°C(第3~8料筒)、90°C(第9、10料筒)、110°C(第11~14料筒)的条件进行反应。然后,进行减压处理除去未反应的马来酸酐,得到用马来酸酐改性的酸改性聚丙烯树脂。

[0171] 将该酸改性聚丙烯树脂100份投入搪玻璃的反应釜。加入氯仿,在2kgf/cm²的压力下在温度110°C将树脂充分溶解后,加入作为自由基引发剂的偶氮二异丁腈2份,将上述釜内压力控制在2kgf/cm²的同时吹入氯气,进行氯化。

[0172] 反应结束后,作为稳定剂添加环氧化合物(EpocizerW-100EL、大日本油墨化学工业社制造)6份,供给至螺杆轴部具有脱溶剂吸引部的带排气口的挤出机,脱溶剂,进行固形化,得到作为酸改性氯化聚丙烯树脂的酸改性氯化聚烯烃树脂。得到的酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量为110,000,马来酸酐的含有率为4重量%,氯含有率为17重量%。

[0173] 将酸改性氯化聚烯烃树脂100份溶解于甲苯108份,加入环氧化合物(EpocizerW-131、DIC社制造)5份。向其中在氮气氛中在85°C加入过氧化酯系过氧化物(Perbutyl0、日本

油脂社制造) 5.5份。然后,添加表1记载的作为成分C表示的重合性(甲基)丙烯酸酯的单体(甲基丙烯酸2-乙基己酯54份、甲基丙烯酸甲酯6份),在85°C反应6小时,得到改性聚烯烃树脂(A-1)。要说明的是,通过低分子量的化合物改性的改性聚烯烃树脂(A-1)的重均分子量可以说与酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量大致相同。

[0174] [制造例2:改性聚烯烃树脂(A-2)的制造]:

[0175] 将以茂金属催化剂为聚合催化剂制造的作为聚烯烃树脂的丙烯系无规共聚物(丙烯结构单元含有率:80重量%、乙烯结构单元含有率:20重量%) 100份、和作为 α, β -不饱和多羧酸环状酐的马来酸酐20份、作为自由基引发剂的过氧化二叔丁基6份均匀混合,供给至双轴挤出机(L/D=60、直径=15mm、第1料筒~第14料筒)。

[0176] 以滞留时间为10分钟、转速200rpm、料筒温度为100°C(第1、2料筒)、200°C(第3~8料筒)、90°C(第9、10料筒)、110°C(第11~14料筒)的条件进行反应。然后,进行减压处理除去未反应的马来酸酐,得到用马来酸酐改性的酸改性聚丙烯树脂。

[0177] 将该酸改性聚丙烯树脂100份投入搪玻璃的反应釜。加入氯仿,在2kgf/cm²的压力下在温度110°C将树脂充分溶解后,加入作为自由基引发剂的偶氮二异丁腈4份,将上述釜内压力控制为3kgf/cm²的同时吹入氯气,进行氯化。

[0178] 反应结束后,作为稳定剂添加环氧化合物(EpocizerW-100EL、大日本油墨化学工业社制造)6份,供给至螺杆轴部具有脱溶剂吸引部的带排气口的挤出机,脱溶剂,进行固化,得到作为酸改性氯化聚丙烯树脂的酸改性氯化聚烯烃树脂。所得到的酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量为200,000,马来酸酐的含有率为10重量%,氯含有率为40重量%。

[0179] 将酸改性氯化聚烯烃树脂100份溶解于甲苯108份,加入环氧化合物(EpocizerW-131、DIC社制造)5份。向其中在氮气氛中在85°C加入过氧化酯系过氧化物(Perbutyl10、日本油脂社制造)5.5份。然后,加入表1记载的作为成分C表示的重合性(甲基)丙烯酸酯的单体(甲基丙烯酸2-乙基己酯54份和甲基丙烯酸环己酯6份),在85°C进行6小时反应,得到改性聚烯烃树脂(A-2)。要说明的是,通过低分子量的化合物改性的改性聚烯烃树脂(A-2)的重均分子量可以说与酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量大致相同。

[0180] [制造例3:改性聚烯烃树脂(A-3)的制造]:

[0181] 将以茂金属催化剂为聚合催化剂制造的作为聚烯烃树脂的丙烯系无规共聚物(丙烯结构单元含有率:75重量%、乙烯结构单元含有率:15重量%、丁烯结构单元含有率:10重量%) 100份和作为 α, β -不饱和多羧酸环状酐的马来酸酐4份、作为自由基引发剂的过氧化二叔丁基8份均匀混合,供给至双轴挤出机(L/D=60、直径=15mm、第1料筒~第14料筒)。

[0182] 以滞留时间为10分钟、转速为200rpm、料筒温度为100°C(第1、2料筒)、200°C(第3~8料筒)、90°C(第9、10料筒)、110°C(第11~14料筒)的条件进行反应。然后,进行减压处理除去未反应的马来酸酐,得到用马来酸酐改性的改性聚烯烃树脂(A-3)。得到的改性聚烯烃树脂的重均分子量为20,000,马来酸酐的含有率为2.5重量%。

[0183] [制造例4:改性聚烯烃树脂(A-4)的制造]:

[0184] 将以茂金属催化剂为聚合催化剂制造的作为聚烯烃树脂的丙烯系无规共聚物(丙烯结构单元含有率:96重量%、乙烯结构单元含有率:4重量%) 100部、和作为 α, β -不饱和羧酸环状酐的马来酸酐10份、作为自由基引发剂的过氧化二叔丁基2份均匀混合,供给至双轴挤出机(L/D=60、直径=15mm、第1料筒~第14料筒)。

[0185] 以滞留时间为10分钟、转速200rpm、料筒温度为100℃(第1、2料筒)、200℃(第3~8料筒)、90℃(第9、10料筒)、110℃(第11~14料筒)的条件进行反应。然后,进行减压处理除去未反应的马来酸酐,得到用马来酸酐改性的酸改性聚丙烯树脂。

[0186] 将该酸改性聚丙烯树脂100份投入搪玻璃的反应釜中。加入氯仿,在2kgf/cm²的压力下、在温度110℃将树脂充分溶解后,加入作为自由基引发剂的偶氮二异丁腈2份,将上述釜内压力控制为2kgf/cm²的同时吹入氯气,进行氯化。

[0187] 反应结束后,作为稳定剂加入环氧化合物(EpocizerW-100EL、大日本油墨化学工业社制造)6份,供给至螺杆轴部具有脱溶剂吸引部的带排气口的挤出机,脱溶剂,进行固形化,得到作为酸改性氯化聚丙烯树脂的酸改性氯化聚烯烃树脂。得到的酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量为110,000,马来酸酐的含有率为4重量%,氯含有率为17重量%。

[0188] 将酸改性氯化聚烯烃树脂100份溶解于甲苯108份,加入环氧化合物(EpocizerW-131、DIC社制造)5份。向其中在氮气氛围中在85℃加入过氧化酯系过氧化物(Perbutyl 0、日本油脂社制造)5.5份。然后,添加表1记载的作为成分C表示的重合性(甲基)丙烯酸酯的单体(甲基丙烯酸环己酯58份、丙烯酸2-羟基乙酯2份),在85℃反应6小时得到改性聚烯烃树脂(A-4)。要说明的是,用低分子量的化合物改性的改性聚烯烃树脂(A-4)的重均分子量可以说与酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量大致相同。

[0189] 制造例1~4制造的(改性)聚烯烃树脂的一览示于下表1。

[0190] [表1]

	成分A									
	编号	重均分子量	氯化度(重量%)	有无改性	MAH改性	成分C				
						EHMA	EHA	MMA	CHMA	HEA
[0191] 制造例1	A-1	110,000	17	有	4重量%	90	-	10	-	-
制造例2	A-2	200,000	40	有	10重量%	-	90	-	10	-
制造例3	A-3	20,000	-	有	2.5重量%	-	-	-	-	-
制造例4	A-4	110,000	17	有	4重量%	-	-	-	97	3

[0192] 表1的简称如下所示。要说明的是,表1中,成分C的栏的简称下的数字为相对于成分C的总量的比例。

[0193] MAH:马来酸酐

[0194] EHMA:甲基丙烯酸2-乙基环己酯

[0195] EHA:丙烯酸2-乙基环己酯

[0196] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0197] CHMA:甲基丙烯酸环己酯

[0198] HEA:丙烯酸2-羟基乙酯。

[0199] [制造例5:聚合物(B-1)的制造]:

[0200] 向甲基丙烯酸2-乙基己酯95份、二乙烯基苯5份中加入硫代乳酸1份,在氮气氛围中在95℃反应12小时。将反应物转移至蒸发器,在减压下加热到80℃,除去残留单体和残留硫醇化合物,得到作为(甲基)丙烯酸和二乙烯基苯的共聚物的聚合物(B-1)。所得到的聚合物(B-1)的数均分子量为3,000。

[0201] [制造例6~11:聚合物(B-2)~(B-7)的制造]:

[0202] 除了使用表2记载的原料和聚合引发剂以外,与制造例5同样地得到聚合物(B-2)~

(B-7)。各聚合物的数均分子量一起示于表2。

[0203] 制造例5~11中制造的聚合物的一览示于下表2。

[0204] [表2]

[0205]

	成分B										数均 分子量	
	编号	引发剂	成分							总计		
			DVBn	EHMA	EHA	MAA	HEMA	MMA	n-BMA			
制造例5	B-1	硫代乳酸	5	95	0	0	0	0	0	0	0	3,000
制造例6	B-2	硫代乳酸	-	50	40	0	0	10	0	0	0	1,000
制造例7	B-3	硫代乳酸	5	30	0	15	0	0	50	0	0	20,000
制造例8	B-4	硫代乳酸	5	50	45	0	0	0	0	0	0	30,000
制造例9	B-5	硫代乳酸	5	65	0	10	10	10	10	0	0	700
制造例10	B-6	Perbutyl O	5	95	0	0	0	0	0	0	0	3,000
制造例11	B-7	硫代乳酸	5	0	0	0	0	0	0	0	95	3,000

[0206] 表2的简称如下所述。

[0207] DVBn: 二乙烯基苯

[0208] EHMA: 甲基丙烯酸2-乙基环己酯

[0209] EHA: 丙烯酸2-乙基环己酯

[0210] MAA: 甲基丙烯酸

[0211] HEMA: 甲基丙烯酸2-羟基乙酯

[0212] MMA: 甲基丙烯酸甲酯

[0213] n-BMA: 甲基丙烯酸正丁酯。

[0214] [实施例1:树脂组合物]

[0215] 向制造例1中制造的改性聚烯烃树脂(A-1)80份中添加制造例5中制造的聚合物(B-1)20份,进行调整使固体成分为20重量%、溶剂组成为甲苯/环己烷=70/30,制得分散树脂组合物。对所制备的分散树脂组合物,评价树脂分散液的稳定性和涂料稳定性的同时,制作试验片,进行附着性试验、耐汽油醇性试验和耐剥落试验。评价结果一起示于表3。

[0216] [实施例2~3和比较例1~3:树脂组合物]

[0217] 除了使用表3记载的成分以外,与实施例1同样地制备分散树脂组合物。对所制备的分散树脂组合物,评价树脂分散液的稳定性和涂料稳定性,同时制作试验片,进行附着性试验、耐汽油醇性试验和耐剥落试验。评价结果一起示于表3。

[0218] [实施例4:树脂组合物]

[0219] 向制造例3中制造的改性聚烯烃树脂(A-3)80份中添加制造例5中制造的聚合物(B-1)20份后,将该树脂组合物100份投入搪玻璃的反应釜中。加入氯仿,在2kgf/cm²的压力下在温度110℃充分溶解树脂后,加入作为自由基引发剂的偶氮二异丁腈2份,将上述釜内压力控制为2kgf/cm²的同时吹入氯气,进行氯化。

[0220] 反应结束后,作为稳定剂添加6份环氧化合物(EpocizerW-100EL、大日本油墨化学工业社制造),供给至螺杆轴部具有脱溶剂吸引部的带排气口的挤出机,脱溶剂,进行固形化,得到氯化的分散树脂组合物。所得分散树脂组合物的氯含有率为18重量%。

[0221] 对所制备的分散树脂组合物,评价树脂分散液的稳定性和涂料稳定性,同时制作试验片,进行附着性试验、耐汽油醇性试验和耐剥落试验。评价结果一起示于表3。

[0222] [实施例5:树脂组合物]

[0223] 除了使用表3记载的成分以外,与实施例1同样地制备分散树脂组合物。对所制备的分散树脂组合物,评价树脂分散液的稳定性和涂料稳定性,同时制作试验片,进行附着性试验、耐汽油醇性试验和耐剥落试验。评价结果一起示于表3。

[0224] [表3]

[0225]

	成分A	成分B	A/B	树脂分散液的稳定性	涂料稳定性	附着性	耐汽油醇性	耐剥落性
	编号	编号						
实施例1	A-1	B-1	80/20	B	A	A	A	B
实施例2	A-2	B-2	50/50	A	A	B	B	A
实施例3	A-3	B-3	90/10	C	C	B	B	C
实施例4	A-3	B-1	80/20	B	B	A	B	B
实施例5	A-4	B-7	80/20	B	A	A	A	A
比较例1	A-1	B-4	80/20	B	B	D	D	C
比较例2	A-2	B-5	80/20	D	D	D	D	D
比较例3	A-3	B-6	80/20	D	D	D	C	D

[0226] 要说明的是,试验片的制作如下进行。将实施例和比较例中得到的分散液调整为固体浓度为30重量%,涂布于聚丙烯基材,在80℃干燥5分钟。然后,涂布二液聚氨酯涂料,在80℃干燥30分钟,制作试验片(涂装板)。