[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 53/00
C09D 7/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99121756.X

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1144840C

[22] 申请日 1999.8.27 [21] 申请号 99121756.X
[30] 优先权
[32] 1998.8.28 [33] US [31] 09/143156
[71] 专利权人 巴斯福公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 J·D·麦克吉 D·布里克伯德
C·尚格 W·奥伯姆 K·克路格
审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 用于粘合到烯烃底材上的化合物和涂料组合物

[57] 摘要

本发明提供一种烯烃基嵌段共聚物，其具有基本上饱和的烯烃嵌段和至少一个(聚)酯或(聚)醚嵌段。本发明的烯烃基嵌段共聚物可通过将液体羟基官能团饱和或基本上饱和的烯烃聚合物与扩链试剂反应来制备，该扩链试剂可与羟基反应并在头尾排列的单体单元中聚合。本发明的烯烃基嵌段共聚物可用于制备粘合促进剂，与先前所用的含有氯化聚烯烃的粘合促进剂相比，其可使后来的涂料层对象 TPO 这样的烯烃底材提供极好的粘合性和优良的性能。另一方面，本发明的烯烃基共聚物可在可固化涂料组合物中用作添加剂，甚至与先前所知试剂的需用量相比以很少的用量就能对象 TPO 这样的烯烃底材提供极好的粘合性。

ISSN1008-4274

1. 一种烯烃基嵌段共聚物，含有一种饱和的、从羟基官能的乙烯/丁烯聚合物衍生的烯烃嵌段和至少一种选自（聚）酯嵌段和（聚）醚嵌段的改性嵌段。

2. 一种根据权利要求 1 的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的嵌段共聚物具有至少一种选自羟基、氨基甲酸酯基、脲基、羧酸基，和其结合体的官能团。

3. 一种根据权利要求 1 的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的烯烃嵌段是由饱和的多羟基化二烯聚合物衍生的。

4. 一种根据权利要求 1 的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的烯烃基嵌段共聚物是通过形成烯烃嵌段的羟基官能的乙烯/丁烯聚合物与扩链试剂的反应形成的，该扩链试剂选自内酯、羟基羧酸、烯化氧、和其结合体，该试剂形成嵌段共聚物的改性嵌段。

5. 一种根据前述任一权利要求的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的嵌段共聚物具有平均 0.7-10 个改性嵌段。

6. 一种根据权利要求 4 的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的二羟基乙烯/丁烯聚合物具有羟基当量 1000-3000。

7. 一种根据权利要求 1－4 任一项的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的嵌段共聚物具有 1.2 或更低的多分散性。

8. 一种根据权利要求 4 的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的改性嵌段每羟基官能的乙烯/丁烯聚合物的羟基具有平均 0.5-25 个单体单元。

9. 一种根据权利要求 4 的烯烃基嵌段共聚物，其中所说的扩链试剂包括ε-己内酯或环氧乙烷。

10. 一种粘合促进剂，包括权利要求 1 所要求的烯烃基嵌段共聚物并与一有机溶剂结合，或当所说的嵌段共聚物含有至少一个聚环氧乙烷链段时还有水。

11. 一种根据权利要求 10 的粘合促进剂，进一步包括一种交联剂。

12. 一种根据权利要求 11 的粘合促进剂，其中所说的嵌段共聚物具有至少一种选自羟基、氨基甲酸酯基、脲基，和其结合体的官能团，所说的交联剂含有蜜胺甲醛树脂。

13. 一种根据权利要求 10 的粘合促进剂，进一步包括导电炭黑。

14. 一种可固化涂料组合物，含有如权利要求 1 所要求的烯烃基嵌段共聚物和

至少一种能形成薄膜的聚合物。

15. 一种根据权利要求 14 的可固化涂料组合物，其中所说的嵌段共聚物为非挥发载体总重量的 0.1%-10%。

16. 一种根据权利要求 14－15 任一项所要求的可固化涂料组合物，其中所说的能形成薄膜的聚合物是自交联的而且其中所说的烯烃基嵌段共聚物包括可与所说的形成薄膜聚合物反应的官能团。

17. 一种根据权利要求 14－15 任一项所要求的可固化涂料组合物，进一步包括可与所说的形成薄膜聚合物和所说的嵌段共聚物反应的交联剂。

18. 一种根据权利要求 17 的可固化涂料组合物，其中所说的能形成薄膜的聚合物是丙烯酸聚合物，而且其中每一种所说的丙烯酸聚合物和所说的嵌段共聚物具有至少一种选自羟基、氨基甲酸酯基、脲基，和其结合体的官能团，所说的交联剂包括蜜胺甲醛树脂。

19. 一种根据权利要求 14－15 任一项所要求的可固化涂料组合物，其中所说的可固化涂料组合物是面漆组合物，底漆组合物或透明涂料组合物。

20. 一种根据权利要求 14－15 任一项所要求的可固化涂料组合物，其是一种水成组合物。

21. 一种根据权利要求 14－15 任一项所要求的可固化涂料组合物，进一步包括一种有机溶剂。

22. 一种涂覆烯烃基底材的方法，包括以下步骤：

(a)应用如权利要求 1 所要求的烯烃基嵌段共聚物作为粘合促进剂施于烯烃基底材；

(b)将涂料组合物施于粘合促进剂之上；然后

(c)加热其上有粘合促进剂和涂料组合物的底材以固化该涂料组合物。

23. 一种根据权利要求 22 的方法，进一步包括在涂施涂料组合物的(c)步骤之前固化粘合促进剂的步骤。

24. 一种根据权利要求 22 或 23 的方法，其中所说的烯烃基底材是热塑性聚烯烃（TPO）。

25. 一种涂覆烯烃基底材的方法，包括以下步骤：

(a)应用如权利要求 14 所要求的可固化涂料组合物施于烯烃基底材；和

(b)加热其上有可固化涂料组合物的底材以固化该涂料组合物。

26. 一种根据权利要求 25 的方法，其中可固化涂料组合物是底漆组合物、面漆组合物或底层组合物。

27. 一种根据权利要求 25 或 26 的方法，其中可固化涂料组合物是透明涂层组合物而且其中烯烃基底材是模内着色底材。

28. 一种包括用权利要求 22 方法涂覆的烯烃基底材的制品。

29. 一种包括用权利要求 25 方法涂覆的烯烃基底材的制品。

30. 一种根据权利要求 28 的制品，其中所说的制品选自仪表零件、汽车零件，和汽车装饰件。

用于粘合到烯烃底材上的化合物和涂料组合物

技术领域

本发明涉及可固化涂料组合物，尤其是施于烯烃底材，特别是热塑性聚烯烃（TPO）底材上的组合物。

背景技术

人们常常希望为了装饰或功能化原因将涂料施于塑料底材上。对于某些底材，很难以合理的价格和适宜的物理性能找到具有所需粘合性的涂料组合物。众所周知很难得到油漆对烯烃底材（包括热塑性聚烯烃（TPO）和其它的这种改性聚烯烃基材料）的良好粘合性。

除了油漆制品，TPO 已被用于模内着色工艺来生产具有所希望的颜色而又不想油漆的制品，只要对外观的要求不很精确就行。然而因许多原因模内着色工艺不适于生产高级（“1 级”）表面。首先很难实现高光泽面层，还很难再现地控制从一件制品至另一件制品面层的光泽。其次，TPO 相当柔软因此希望用能够提供抗划痕和抗刮痕的涂料组合物涂覆底材。最后，未涂覆或未油漆的 TPO 在某些应用中可能不具有令人满意的天候老化性能（即在户外暴露过程中可能降解，褪色，或起霜），尽管已知涂料对许多不同的底材能提供良好的天候老化特性。由于这些原因，因此希望能够将涂料组合物施于烯烃底材以提供未涂覆（原始）未着色或着色的底材所缺乏的性能。

塑料底材可用可固化的，或热固性的涂料组合物涂覆。热固性涂料组合物广泛用于涂料领域。尤其是用于高性能底漆和面漆。彩色加透明组分涂料特别用作面漆，对其要求特殊的光泽、颜色浓度、图象清晰度，或特殊的金属效果。

过去，要制备用于涂覆的烯烃底材需要一步或多步附加的分离制造步骤以使涂覆层能够粘合到烯烃底材上。根据一种经常使用的方法，将薄层粘合促进剂或衔接层直接施于烯烃底材。然后将所希望的涂覆层施于粘合促进剂上。此粘合促进剂有代表地包括氯化聚烯烃。具有氯化聚烯烃的粘合促进剂使用价格昂贵，常常呈现不稳定性，而且如果用于透明（未着色的）组合物，可产生着色的模糊薄膜。另外，氯化聚烯烃材料可能造成涂料较差的外部耐久性，因为其暴露在紫外

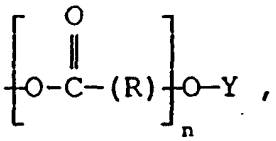
线（UV）光时易于降解。用于使烯烃底材接受涂料层的另一方法是底材表面的化学改性，例如用火焰或电晕预处理。

近年来，为了实现对烯烃底材的良好粘合，已提出一些包括有效浓度粘合促进剂的涂料组合物。已公开的国际申请 WO97/35937 叙述了一种组合物，它包括占树脂固体 5－45%重量的基本上饱和多羟基化聚二烯聚合物（具有羟基端基）。国际申请 97/35937 和所有其中所列参考文献均在此引作参考。国际公开'937 揭示，这种聚合物是通过阴离子聚合，由两摩尔环氧乙烷封端并用两摩尔甲醇终止的共轭二烯烃而生产的二羟基聚丁二烯的氢化产物（该环氧乙烷产生氧化的阴离子，该甲醇提供氢阳离子以形成羟基）。必然包括的这种大量粘合促进剂可能不利地影响所得涂层的物理性能和外观。另外，包括明显浓度粘合促进剂的组合物可分离为多相，因为不同的组分常常不很相容。'937 参考文献要求特殊的溶剂包装，这在许多情况下是不方便的。其它现有技术粘合促进剂例如氯化聚烯烃也遇到相同的问题。还已经知道在某些涂料组合物，例如包括酸催化剂的可固化涂料组合物中包括的氯化聚烯烃可造成涂料组合物不同组分之间不利的相互作用。

发明内容

本发明的目的之一是提供用于制备粘合促进剂或在涂料组合物中用作粘合促进剂或添加剂的材料以便对未涂覆烯烃底材提供良好的粘合同时克服先前所用组合物和方法的缺点。

本发明提供一种烯烃基嵌段共聚物，其具有烯烃嵌段和至少一个（聚）酯或（聚）醚嵌段。术语“（聚）酯嵌段”和“（聚）醚嵌段”是指，基本聚烯烃材料用一种或多种单体单元通过分别形成酯或醚键而改性。对于本发明来说，“（聚）酯嵌段”具有特殊的含义，即在两种或多种单体单元的情况下，该单体单元主要地，优选唯一地排列成头-尾键接。因此在（聚）酯嵌段中的酯键排列可表示为：



其中 n 表示单体单元的数量，R 表示酯基（如果仅仅使用一种单体，它们可以全都相同，或者如果使用不同单体的混合物，对于各个单元它们是不同的）之间的每一单体单元部分，Y 表示该嵌段的端基。该单体单元应以头-尾的排列方式唯一地排列，尽管有可能，特别是在较长的嵌段中有某些变化；在后一种情况下，该排列仍然主要是头-尾。对于 n、R 和 Y 优选的实施方案在以下叙述。

本发明的烯烃基嵌段共聚物可通过将液体羟基官能的饱和的或基本上饱和的烯烃聚合物与扩链试剂反应来制备，该扩链试剂可与羟基反应并在头尾排列的单体单元中聚合。这种扩链试剂包括，但不限于，内酯、羟基羧酸、环氧乙烷官能的材料，例如烯化氧，和它们的混合物。优选的扩链试剂是内酯和烯化氧。更优选的是ε己内酯、环氧乙烷，和环氧丙烷。

本发明的烯烃基嵌段共聚物可用于制备粘合促进剂，所述粘合促进剂能为后来的涂料层与象 TPO 这样的烯烃底材提供极佳的粘合，且其费用比先前所用的含有氯化聚烯烃的粘合促进剂低。另一方面，本发明的烯烃基共聚物可在可固化涂料组合物中，甚至以与先前知道试剂所需要的量相比较少的量用作添加剂以对象 TPO 这样的烯烃底材提供极佳的粘合。本发明的粘合促进剂或涂料组合物可直接施于未改性的塑料底材上，换句话说，即直接施于未经火焰或电晕预处理的或任何其它化学改性底材表面的塑料底材上，在该底材上没有预先涂施的粘合促进剂或涂料。

当用作添加剂时，本发明的烯烃基嵌段共聚物，甚至以相当低含量的烯烃基嵌段共聚物，可被加到各种涂料组合物内以对 TPO 和其它烯烃底材提供良好的粘合性。本发明的组合物包括底涂料，单层外涂层，底漆和透明涂料。在根据本发明的一优选方法中，将含有烯烃基嵌段共聚物的透明涂料组合物施于着色的 TPO 底材上。

根据本发明可配制包括嵌段共聚物添加剂的涂料组合物以提供适于特殊应用的广范围数值的光泽。另外，本发明的组合物可赋予 TPO 或烯烃制品所希望的表面性能，例如耐刮痕和耐表面损伤，以及增强这种制品的耐气候老化性。

具体实施方式

本发明的烯烃基嵌段共聚物具有至少一种（聚）酯或（聚）醚嵌段和至少一种烯烃材料嵌段。优选的是，嵌段共聚物有一烯烃材料嵌段，它被一个或多个(聚)酯或（聚）醚嵌段连接。在一实施方案中，本发明的烯烃基嵌段共聚物可由以下结构表示:

$$A-[O-(B)]_m,$$

其中 A 表示烯烃嵌段，B 表示（聚）酯或（聚）醚嵌段或其混合物，m 平均为大约 0.7－10，优选平均大约 1.7－2.2，特别优选是大约 1.9 或 2。A 嵌段是饱和的或基本上饱和的烯烃聚合物。B 嵌段优选包括，平均每一未改性烯烃嵌段的羟基大约 0.5－25 个单体单元，更优选 B 嵌段有平均大约 2－10，甚至更优选大约 2－6 个单体单元。在单一(聚)酯或（聚）醚嵌段中，单体单元

可以相同或不同．例如，（聚）醚嵌段可具有一或多个环氧乙烷单元和一或多个环氧丙烷单元．

本发明的烯烃基嵌段共聚物可通过羟基官能的烯烃聚合物与扩链试剂的反应来制备，该扩链试剂可与羟基反应并在头尾排列的单体单元中聚合．羟基官能的烯烃形成A嵌段，扩链试剂形成B嵌段．这种扩链试剂包括，但不限于内酯、羟基羧酸，氧化官能材料例如烯化氧，和其混合物．优选的扩链试剂是内酯和烯化氧，甚至更优选的是ε己内酯、环氧乙烷、环氧丙烷，和它们的混合物．

羟基官能的烯烃聚合物可通过聚羟基化聚二烯聚合物的氢化作用生产．聚羟基化聚二烯聚合物可通过例如异戊二烯或丁二烯这样的单体的阴离子聚合来生产，且聚合产物用烯化氧和甲醇封端，如美国专利5486570，5376745，4039593和再公告美国专利27145所述，它们每一篇都在此引作参考．聚羟基化聚二烯聚合物基本上通过双键的氢化作用而饱和，即至少90%，优选至少95%，更优选基本上100%完全形成羟基官能的烯烃聚合物．羟基官能的饱和烯烃聚合物的羟基当量可从大约500－20000.羟基官能的烯烃聚合物优选是羟基官能的乙烯/丁烯聚合物．优选的烯烃聚合物可具有大约2000－10000的数均分子量．优选的烯烃聚合物是具有至少一个羟基的液体聚（乙烯/丁烯）聚合物．优选的是，该烯烃聚合物平均每个分子具有大约0.7-10个羟基，更优选平均每个分子具有大约1.7-2.2个羟基，再更优选平均每个分子具有大约2个羟基．该羟基官能的烯烃聚合物优选具有终端羟基和大约1000－3000的羟基当量．

这种材料可从Shell Chemical Company,Houston,TX以商品名KRATON LIQUID购买．一种优选的材料是KRATON LIQUID L-2203，它是阴离子聚合的，含有终端伯羟基的聚合二醇，可从Shell Chemicals购买．阴离子聚合导致该聚合物具有很窄的分子量分布．对于这些材料来说，分子量分布优选小于大约1.2，特别优选大约1.1或更小．

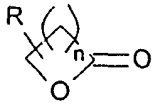
尽管不希望受理论的约束，仍然认为导致涂料对底材粘合的机理包括烯烃基嵌段共聚物对烯烃或TPO底材界面的迁移和与烯烃或TPO底材的相互作用．可以认为通过加热可使迁移和/或相互作用较为容易，例如加热固化该涂料组合物．还认为主要通过较低分子量的分子可使迁移和/或相互作用较为容易．可以认为具有较窄多分散性的烯烃基嵌段共聚物（即，接近理想的1），其中

高分子量分数小于具有相同数均分子量但较宽（较高）多分散性的材料，以较低含量就具有良好的粘合性或在适度条件下（较低的温度和/或较短的相互作用时间）实现有效粘合从而呈现优越性。“多分散性”也可简单称作“分散性”，其在聚合物科学中被定义为重均分子量与数均分子量之比值。较高的多分散性数值表示较宽的分子量分布，并特别意味着较大的高分子量部分的分数。

因此本发明的烯烃基嵌段共聚物优选具有窄的多分散性。当液体烯烃聚合物进行阴离子聚合时，它可具有很窄的多分散性，例如仅仅大约1.1。内酯和烯化氧的开环反应或加入类似头尾结构的羟基羧酸的其它材料的反应趋于生产更均匀和具有窄多分散性的聚合物。通过头尾反应例如内酯或烯化氧化合物的开环反应进行的烯烃聚合物改性通常造成具有大约1.1或1.15多分散性的产品，这样基本上就维持了羟基官能的烯烃原料的窄分散性。本发明的嵌段共聚物优选具有大约1.2或更低的分散性，更优选具有大约1.15或更低的分散性。

虽然仍不希望受理论的约束，然而认为由（聚）酯或（聚）醚嵌段进行的液体烯烃聚合物改性在提供涂料对烯烃底材的粘合性方面具有显著优点，因为提高了所得嵌段共聚物对通常用于这种涂料中的材料的相容性。另外，在烯烃嵌段和官能团，例如羟基之间插入（聚）酯或（聚）醚嵌段使该官能团在固化该涂料组合物过程中更便于反应。这些原理可用于在特殊条件下使用或用于特殊的涂料组合物时优化本发明的烯烃基嵌段共聚物。

在一优选的实施方案中，烯烃聚合物与内酯或羟基羧酸反应形成具有（聚）酯端嵌段的烯烃基聚合物。可被活性氢开环的内酯是现有技术公知的。适宜的内酯包括，但不限于，ε-己内酯、γ-己内酯、β-丁内酯、β-丙内酯、γ-丁内酯、α-甲基-γ-丁内酯、β-甲基-γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、γ-癸内酯、δ-癸内酯、γ-壬内酯、γ-辛内酯，和其混合物。在一优选的实施方案中，该内酯是ε-己内酯。用于本发明实践中的内酯还可由以下分子式表征：



其中n是1-7的正整数，R是一或多个氢原子，或取代的或未取代的1-7个碳原子的烷基。

内酯开环反应一般在高温下进行（例如80-150℃）。当反应物是液体时

不需要溶剂．然而，甚至当反应物是液体时，溶剂也可用于促进良好的反应条件．可以使用任何非反应性溶剂，包括极性或非极性有机溶剂．有用的溶剂的例子包括，但不限于，甲苯、二甲苯、甲基·乙基酮、甲基·异丁基酮，等等以及这些溶剂的混合物．优选存在催化剂．有用的催化剂包括，但不限于，氢核酸（例如，辛酸、Amberlyst ®15(Rohm & Hass)），和锡催化剂（例如辛酸亚锡）．另一方面，该反应可通过在将要与内酯环反应的分子上形成羟基钠盐而引发．

可使用羟基羧酸代替内酯或与内酯结合作为与液体烯烃聚合物反应的化合物以提供酯嵌段．有用的羟基羧酸包括，但不限于，二甲基羟基丙酸、羟基硬脂酸、酒石酸、乳酸、2-羟乙基苯甲酸、N-(2-羟乙基)乙二胺三乙酸，和其混合物．该反应可在一般的酯化条件下进行，例如在室温至高达大约150℃的温度，并使用催化剂，例如，辛酸钙、象氢氧化钾这样的金属氢氧化物，I族或II族金属例如钠或锂，金属碳酸盐，例如碳酸钾或碳酸镁（其可通过与冠醚结合使用而被增强），有机金属氧化物和酯例如二丁基氧化锡、辛酸亚锡，和辛酸钙，金属醇盐例如甲醇钠、三丙醇铝、质子酸例如硫酸，或Ph_4SbI．该反应也可在室温用聚合物载体催化剂例如Amerlyst-15®（可从Rohm & Hass买到）进行，如由R. Anand在Synthetic Communications, 24(19), 2743-47(1994)所述，其所揭示的内容在此引作参考．

虽然聚酯链段也可用二羟基和二羧酸化合物生产，然而最好避免使用这些化合物，因为包括这些化合物的反应趋于提高所得嵌段共聚物的分散性．如果使用的话，这些化合物应限量使用最好在内酯或羟基羧酸反应物完全反应之后再使用．

内酯或羟基羧酸或环氧乙烷化合物的反应加入至少一种作为B嵌段的单体单元并优选将烯烃聚合物扩链．特别是，认为在涂料的固化过程中（聚）酯和/或（聚）醚嵌段影响端基官能度的极性和有效反应性．（聚）酯和/或（聚）醚嵌段还使烯烃基嵌段共聚物与一般可固化涂料组合物更相容．扩链的量取决于可反应的烯化氧、内酯，和/或羟基羧酸的摩尔数．烯烃聚合物和烯化氧、内酯，和/或羟基羧酸的相对量可以变化以控制链增长程度．内酯环、环氧乙烷环，和/或羟基羧酸与羟基的反应导致形成醚或酯和新生成的羟基，其然后可与另一可用单体反应，如此提供所希望的链增长．在本发明的优选实施方案中，对于烯烃聚合物上的每一羟基当量，环氧乙烷、内酯和/或羟基羧酸的当

量数是大约 0.5-25，更优选大约 1-10，甚至更优选大约 2-6．在特别优选的实施方案中，对于烯烃聚合物上的每一羟基当量大约 2.5 当量的内酯反应．

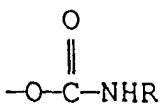
在本发明的另一实施方案中，具有终端羟基的聚烯烃与含有环氧乙烷的化合物反应生成（聚）醚端嵌段．含有环氧乙烷的化合物优选是烯化氧或环醚，特别优选选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃的化合物，和其混合物．烯化氧聚合物链段包括，但不限于，环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧环己烷、1-环氧丁烷、2-环氧丁烷、1-环氧己烷、叔-丁基环氧乙烷、苯基缩水甘油醚、1-环氧癸烷、环氧异丁烷、环氧环戊烷、1-环氧戊烷，和其混合物的聚合产物．烯烃基聚合物的羟基对碱催化的烯化氧聚合起引发剂的作用．该聚合例如可通过充入羟基端基烯烃聚合物和催化量的碱．例如氢氧化钾、甲醇钠、或叔丁醇钾来进行，并加入充分比率的烯化氧以使单体可用于反应．两种或多种不同的烯化氧单体可同时加入进行无规共聚并通过相继加入而嵌段聚合．

在已知条件下四氢呋喃聚合形成以下的重复单元:

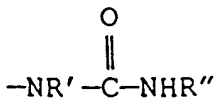
$$-[CH_2CH_2CH_2CH_2O]-$$

四氢呋喃通过阳离子开环反应而聚合，使用抗衡离子例如 SbF_6^-、AsF_6^-、PF_6^-、$SbCl_6^-$、BF_4^-、$CF_3SO_3^-$、FSO_3^-、和 ClO_4^-．该反应通过形成叔氧鎓离子而引发．聚四氢呋喃链段可被制备为“活性聚合物”并通过与烯烃聚合物的羟基反应而封端．

对于本发明的烯烃基嵌段共聚物，还非常希望具有能与粘合促进剂（或施于含有烯烃基嵌段共聚物的粘合促进剂上的涂料组合物，或烯烃基嵌段共聚物加到其上的涂料组合物）的一或多个成膜组分反应的官能团．可使烯烃基嵌段共聚物具有活性的成膜组分可以是一种成膜聚合物或固化剂．烯烃基嵌段共聚物上的活性官能团可包括，但不限于，羟基、氨基甲酸酯、脲、羧酸，和其混合物．加入醚或酯嵌段之后，本发明的嵌段共聚物就有一或多个羟基，其可与成膜聚合物或固化剂反应．如果需要的话，该羟基可被转化为其它官能团，包括氨基甲酸酯、脲、羧酸基，和其混合物．根据本发明氨基甲酸酯基可表示为以下结构:



其中 R 是 H 或烷基，优选是 1－4 个碳原子的烷基．R 优选是 H 或甲基，更优选 R 是 H．根据本发明脲基可表示为以下结构:



其中R'和R''分别独立地是H或烷基，或R'和R''一起形成杂环结构．优选的是，R'和R''各独立地是H或1－4个碳原子的烷基或一起形成乙烯桥，更优选R'和R''各独立地是H．羟基可通过与一异氰酸酯（例如甲基异氰酸酯）反应形成仲氨基甲酸酯基（即，以上结构的氨基甲酸酯，其中R是烷基），或与异氰酸（其可通过脲的热分解现场形成）反应形成伯氨基甲酸酯基（即，以上结构的氨基甲酸酯，其中R是H）而转化为氨基甲酸酯基．此反应优选在有现有技术中公知的催化剂存在下发生．羟基也可与光气反应然后与氨反应形成伯氨基甲酸酯基，或将羟基与光气反应再与伯胺反应形成具有仲氨基甲酸酯基的化合物．最后，氨基甲酸酯可通过酯基转移处理制备，其中羟基与氨基甲酸烷基酯（例如氨基甲酸甲酯、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯）反应形成含有仲氨基甲酸酯基的化合物．此反应在高温进行，优选在催化剂，例如有机金属催化剂（例如二月桂酸二丁基锡）存在下进行．羟基可按常规通过与二羧酸的酐反应转化为羧酸．根据烯烃基嵌段共聚物在其中起作用的特殊涂料组合物，可能且可以希望将羟基官能烯烃基共聚物嵌段衍生为具有除所提及的那些官能团以外的其它官能团．

作为先前提及的，本发明的烯烃基嵌段共聚物可被用于制备用于象TPO这样的烯烃底材的粘合促进剂，其可提供极好的后来的涂料层对底材的粘合性．另一方面，本发明的烯烃基共聚物可用作可固化涂料组合物中的添加剂以提供对象TPO这样的烯烃底材的极好粘合性．本发明的粘合促进剂或涂料组合物可直接施于未改性或未处理的塑料底材．

首先，烯烃基嵌段共聚物可用于粘合促进剂．该烯烃基嵌段共聚物可单独用作粘合促进剂层，特别是当其具有足够低的粘度以便在底材上流动和形成基本上连续的层时更是这样．然而，在大多数情况下，仍然希望将烯烃基嵌段共聚物与其它组分（例如包括，但不限于，可与烯烃基嵌段共聚物上的官能团反应的交联剂，包括水和有机溶剂的溶剂、颜料、通常的涂料添加剂，和它们的混合物）结合．

在优选的实施方案中，粘合促进剂是仅仅包括烯烃基嵌段共聚物作为载色剂的溶液或分散体．在此实施方案中，优选首先将粘合促进剂直接施于塑料底材然后施加一层包括一或多种能与粘合促进剂层的烯烃基嵌段共聚物反应的

组分的涂料组合物．“湿碰湿”涂施涂料层是现有技术公知的．

在另一实施方案中，粘合促进剂包括，除了烯烃基嵌段共聚物之外，至少一种能与嵌段共聚物反应的交联剂．固化剂平均具有至少大约两个交联官能团．对于活性氢官能烯烃基共聚物的适宜固化剂包括，但不限于，具有活性羟甲基或甲基烷氧基的材料，例如氨基塑料交联剂或苯酚/甲醛加合物，具有异氰酸酯基的固化剂，特别是嵌段的异氰酸酯固化剂，和它们的混合物．优选的固化剂化合物的例子包括蜜胺甲醛树脂（包括单体或聚合物的蜜胺树脂，和部分或全部烷基化的蜜胺树脂），封闭的或未封闭的聚异氰酸酯（例如，TDI、MDI、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯，和这些化合物的异氰酸酯三聚物，其例如可用醇或肟封闭），脲树脂（例如羟甲基脲树脂，如脲甲醛树脂，烷氧基脲如丁基化脲甲醛树脂），聚酐（例如聚琥珀酸酐），聚硅氧烷（例如三甲氧基硅氧烷），和它们的混合物．未封闭的聚异氰酸酯固化剂常常配成双包装（2K）组合物，其中固化剂和形成薄膜聚合物（在此情况下为嵌段共聚物）仅仅在涂施之前简短地混合，因为该混合物具有相当短的适用期．该固化剂可以是这些化合物的混合物，特别是包括氨基塑料交联剂的混合物．氨基塑料树脂，例如蜜胺甲醛树脂或脲甲醛树脂是特别优选的．对于此实施方案的粘合促进剂，该涂施的粘合促进剂可以或是用一或多种附加的涂料组合物“湿碰湿”涂覆，然后所有各层一起固化，或是粘合促进剂层在被附加涂料层涂覆之前局部或全部固化．当粘合促进剂用导电碳黑配制时，根据现有技术公知的方法，在涂施附加涂料层之前固化粘合促进剂层可使后来的涂料层应用静电涂施．

第二，可将烯烃基嵌段共聚物加入各种涂料组合物中以生产对塑料底材，尤其是对包括TPO的烯烃底材具有极好粘合性的涂料组合物．可以在其中使用烯烃基嵌段共聚物的组合物包括底漆、单层面漆、底涂层，和透明涂层．然后可将具有加入的本发明嵌段共聚物的涂料组合物直接施于未涂覆和未改性的烯烃基底材或其它塑料上以形成对底材具有极好粘合性的涂料层．在加入嵌段共聚物至底涂层或单层面漆组合物的情况下，可避免使用粘合促进剂或底漆层．当把本发明的烯烃基嵌段共聚物加入透明涂层组合物中时，该透明涂层可直接施于彩色聚烯烃底材，尤其是彩色TPO底材，以及也称作模内着色．与相当柔软的未涂覆TPO底材相比，此方法可生产具有较好外观、外部耐用性、耐刮痕并且耐擦伤的着色零件．

本发明的组合物优选包括至少0.001%重量的液体烯烃基嵌段共聚物（基于

非挥发性载体的总重量）．在一优选的实施方案中，本发明的烯烃基嵌段共聚物在涂料组合物中包含的量大约为非挥发性载体总重量的 0.001%至约 4%．在另一优选的实施方案中，本发明的烯烃基嵌段共聚物在涂料组合物中包含的量大约为非挥发性载体总重量的 0.1%-10%．更优选为大约非挥发性载体重量的 0.2%-5%，还更优选为涂料组合物非挥发性载体的 0.2%-3%．载体可被理解为涂料组合物的树脂和聚合物组分，其包括能形成薄膜的树脂和聚合物、交联剂、其它可反应组分例如本发明的嵌段共聚物和其它反应性或非反应性树脂或聚合物组分例如丙烯酸微凝胶。

本发明的涂料组合物可含有种种形成薄膜的树脂．至少包括一种可交联树脂．该树脂可以是自交联的，但是一般涂料组合物包括一或多种可与形成薄膜树脂上的官能团反应的交联剂．用于涂料组合物的形成薄膜的树脂一般具有这样的官能团，例如，但不限于，羟基、羧基、氨基甲酸酯、脲、环氧化物（环氧乙烷）、伯或仲胺、酰氨基、硫醇、硅烷，等等以及它们的混合物．形成薄膜的树脂可以是用于涂料组合物中的化合物中任意一种，这些化合物包括，但不限于，丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、聚氨酯、聚酯、聚醚、环氧化物，以及这些化合物的混合物和接枝共聚物．还包括这些聚合物，其中一种聚合物用作形成另一种聚合物的单体，例如聚酯-聚氨酯或聚醚-聚氨酯其中二羟基官能团聚酯或聚醚被用作脲聚合反应中的单体。一种优选的形成薄膜的树脂是羟基官能团丙烯酸树脂．有许多参考文献都描述了用于可固化涂料组合物的形成薄膜的聚合物，因此在这里不需要进一步详细叙述这些材料．

当涂料组合物包括固化剂，或交联剂时，该交联剂优选是对烯烃基嵌段共聚物和聚合物形成薄膜树脂都有反应活性的．该固化剂平均具有至少大约两个交联官能团，并且优选其中一个交联材料是以上已经叙述的．氨基塑料树脂例如蜜胺甲醛树脂或脲甲醛树脂对于树脂官能团（羟基、氨基甲酸酯，和/或脲）是特别优选的。本发明的涂料组合物可配制为单组分（单包装或 1K）或双组分（双包装或 2K）组合物，如现有技术中所公知的。

用于本发明实践的粘合促进剂或涂料组合物可包括催化剂以增强固化反应。例如，当氨基塑料化合物，尤其是单体蜜胺被用作固化剂时，可利用一种强酸催化剂以增强固化反应．这种催化剂是现有技术公知的，包括，但不限于，对-甲苯磺酸、二壬基二萘磺酸、十二烷基苯磺酸、酸式磷酸苯基酯、马来酸一丁基酯、磷酸丁基酯，和羟基磷酸酯。强酸催化剂常常用例如胺封端．可用

于本发明组合物的其它催化剂包括路易斯酸、锌盐和锡盐.

在本发明实践中所用的粘合促进剂或涂料组合物可选择性地包括溶剂，优选包括至少一种溶剂．一般，该溶剂可以是任何有机溶剂和/或水．可以使用一种或多种种类繁多的有机溶剂．根据通常方法和通常条件选择有机溶剂．在本发明的优选实施方案中，该溶剂存在于涂料组合物中的量大约为0.01%-99%重量，优选对于带有机溶剂的组合物大约为5%－70%重量，更优选对于面涂层组合物大约为10%－50%重量.

在另一优选实施方案中，该溶剂是水或水与任何一种在水分散体中所用的代表性共溶剂的混合物．当烯烃基嵌段共聚物用于水成组合物中时，有利的是在嵌段共聚物中包括至少一种聚环氧乙烷链段以促进分散材料．当用聚环氧乙烷链段改性时，本发明的嵌段共聚物可分散在水中，可选择性地用其它组分（交联剂、添加剂，等等），然后作为粘合促进剂应用或作为嵌段共聚物的水分散体加入到含水涂料组合物中．另一方面，该嵌段共聚物可与形成薄膜聚合物混合然后与形成薄膜聚合物一道分散在水中．在后一方法中，预料嵌段共聚物不需用亲水链段改性，对于形成薄膜载体，可依靠代替的嵌段共聚物的类似物来保持组分处于稳定的分散体中.

在粘合促进剂或含有烯烃基嵌段共聚物的涂料组合物中还可掺入另外的现有技术已知的试剂，例如，但不限于，表面活性剂、填料、颜料、稳定剂、湿润剂、流变控制剂（也称作流动控制剂）、分散剂、粘合促进剂、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂、硅氧烷添加剂和其它表面活性剂等等，以及它们的混合物.

粘合促进剂和填料组合物可用任何现有技术公知的众多技术涂覆在制品上．这些技术包括，但不限于，喷涂、浸涂、辊涂、幕涂，等等．对于机动车或其它大型零件优选用喷涂.

烯烃基嵌段共聚物可在面漆涂料组合物中加入基本上不影响面漆光泽的量．在某一应用中，例如，在面漆组合物中，尤其是在透明涂层组合物应用烯烃基嵌段共聚物，其产生高光泽固化涂层，优选具有20°光泽度（ASTM D523-89）或至少80的DOI（ASTM E430-91），其适于车辆外部部件．在另一应用中，可将烯烃基嵌段共聚物加到产生低光泽涂层的面漆组合物中，例如用于涂覆某些汽车装饰件的组合物．典型的低光泽涂层在60°角具有小于大约30的光泽度.

当本发明的涂料组合物用作高光泽颜料漆涂层，该颜料可包括任何有机或无机化合物或着色材料、填料、金属或其它无机薄片材料例如云母或薄铝片，和现有技术通常称作颜料的其它种类的材料．颜料常常以基于粘合剂组分的总固体重量的0.2%－200%的量用于组合物中（即颜料对粘合剂的比率为0.02-2）．如先前所提及的粘合促进剂优选包括至少一种导电炭黑，其量为使产生的涂层适于进一步静电涂覆涂料层．

粘合促进剂和涂料组合物可涂施的厚度为产生现有技术标准的干燥薄膜或固化薄膜厚度，例如大约0.01-5.0密耳．粘合促进剂的标准厚度为大约0.1-0.5密耳，优选大约0.2-0.3密耳．第一层标准厚度为大约0.5-2.0密耳，优选大约0.7-1.5密耳．底漆层的标准厚度为大约0.2-2.0密耳，优选大约0.5-1.5密耳．透明涂料层或单层面漆的标准厚度为大约0.5-3.0密耳，优选大约1.5-2.5密耳．

此处所述的粘合促进剂和涂料组合物优选是热固化的．固化温度将根据交联剂中所用的特殊嵌段基而变化，然而其一般范围在225°F和270°F之间．必须控制该固化温度分布以防止TPO底材或其它塑料底材的翘曲或变形．根据本发明的第一化合物优选甚至在相当低的固化温度也是活性的．因此，在优选实施方案中，固化温度优选在230°F和270°F之间，更优选不高于大约250°F的温度．固化时间将根据所用的特殊组分，和物理参数例如层的厚度而变化，然而，标准固化时间为15－60分钟，优选20－35分钟．最优选的固化条件取决于特殊涂料组合物和底材，并可通过简单的测试而发现．

本发明的涂料组合物特别适于涂覆烯烃底材，这些底材包括，但不限于，TPO底材、聚乙烯底材，和聚丙烯底材．然而该涂料组合物也可用于涂覆其它热塑性和热固性底材，这些底材包括，但不限于，聚碳酸酯、聚氨基甲酸乙酯，和柔软底材象EPDM橡胶或热塑性弹性体．这种底材可通过现有技术任何已知的工艺来形成，例如，但不限于，注射成型和反应注射成型，压力成型，挤出，和热成型技术．

本发明的材料和工艺可用于形成种种涂覆制品，包括，但不限于，仪表零件、外部汽车零件和装饰件，和内部汽车零件和装饰件．

在以下的实施例中进一步叙述本发明．这些实施例仅用于说明而总之不限制所述的和权利要求所要求的本发明的范围．所有的份数都为重量份除非另有说明．

例 1

在配备搅拌器、冷凝器和氮气防护层的 3 升烧瓶中加入以下物质:

Shell Kraton 液体聚合物 L2203	787.0 克
e-己内酯	137.7 克
二甲苯	380.8 克
辛酸亚锡	3.2 克

将该混合物加热到并维持在 145℃ 2.5 小时. 冷却之后, 将聚合物用 291.3 克二甲苯进一步还原.

例 2

在配备搅拌器、冷凝器和氮气防护层的 1 升烧瓶中加入以下物质:

Shell Kraton 液体聚合物 L2203	187.1 克
e-己内酯	29.8 克
二甲苯	82.4 克
辛酸亚锡	0.7 克

将该混合物加热到并维持在 145℃ 2.5 小时然后冷却.

例 3 和对比例 A 和 B

按顺序加入并混合以下组分制备涂料组合物. 例 3 是根据本发明的涂料组合物. 对比例 A 是没有任何粘合添加剂的涂料组合物. 对比例 B 是根据现有技术含有粘合促进剂的涂料组合物. 所加的量以克给出.

组分	例 3	对比例 A	对比例 B
Resimene® 755[1]	25.0	25.0	25.0
丙烯酸多元醇[2]	78.5	78.5	78.5
丙烯酸微凝胶[3]	55.3	55.3	55.3
二甲苯	3	3	3
芳族化物 100	11.2	11.2	11.2
乙酸正丁酯	20.0	20.0	20.0
例 2 的共聚物	38.8[5]	—	—
KRATON® LIQUID L2203[4]	—	—	43.1
二甲苯	11.4	—	—

1. 可从 Monsanto Co., St. Louis, MO. 购买

2. 羟基官能团, 75%重量非挥发物

3.30.9%重量非挥发物

4.25.0克非挥发材料，58%二甲苯溶液，可从Shell Chemicals,Houston,TX购买

5.24.2克KRATN LIQUID L2203嵌段，28.1克非挥发材料

结果:

将例3和对比例A和B的每一种混合物都倒入透明测试管中，密封，在垂直位置不转动老化10天．在10天结束时，观测每种混合物是否形成分离层．对比例A已形成2个分离层，一层大约为80%体积．对比例B已形成3层，第一层大约为40%体积，第二层大约为35%体积，第三层大约为25%体积．例3没有分层而是保持均相．

对比测试的结果表明相对于未改性烯烃二醇和没有添加剂的涂料改进了嵌段共聚物与代表涂料组合物的有机组分的相容性．

例4－7和对比例C－F

黑色底漆

制备具有以下组分的黑色底漆组合物:

材料	重量份
Resimene® 755	11.31
丙烯酸多元醇（非挥发部分）	28.05
丙烯酸微凝胶	5.88
颜料	7.4
溶剂	45.3
添加剂	2.0

通过混合以下组分将该黑色底漆组合物用于制备例4－7和对比例C－F，其中份数为重量份．

组分	例4	例5	例6	例7	对比例C	对比例D	对比例E	对比例F
黑色底漆	300	300	300	299.3	300	300	300	300
KRATN LIQUID L2203[1]	0	0	0	0	0	12.3	24.6	61.5
例1的共聚物	27.1	13.5	6.8	0.7	0	0	0	0
乙酸正丁酯	8.0	4	2.0	5	0	7.5	10.8	12.0
二甲苯	26.9	26.0	25.5	30.0	25	34.4	38.6	44.8

1.58%二甲苯溶液，可从Shell Chemicals,Houston,TX购买

结果:

将每一种底漆直接施于热塑性烯烃底材（Solvay D161B）上并用市售韧性1K透明涂层湿态涂覆。将板在250°F烘干30分钟并把另一组板在265°F烘干30分钟。通过对涂料面层的胶带粘合测试（General Motors Engineering Standar# GM9071P）方法A和B，观测涂料被去除的量来表现涂料的粘合性。在方法A中将测试样品用网状线划痕并记录涂层被胶带拉下去除的%。在方法B中，在测试样品划上痕纹路交叉的格子图案并记录涂层被胶带拉下去除的%。

底漆例号	烯烃含量（G L2203链段/100克未改性底漆的载体）	方法A涂料损失%@250F	方法B涂料粘合%@250F	方法A涂料损失%@265F	方法B涂料粘合%@265F
4	10	0	100	0	100
5	5.0	0	100	0	100
6	2.5	0	100	0	100
7	0.25	0	100	未测试	未测试
C	0	100	0	100	0
D	5	20%	85	45	60
E	10	15%	90	10	100
F	25	0	100	0	100

这些实施例说明本发明的组合物在烯烃基底材上具有极好的粘合性，甚至当本发明的嵌段共聚物加入的量比先前所知的用于涂覆TPO所需的粘合剂化合物量少2个数量级也能达到极好的粘合性。

通过参考优选实施方案已经详细叙述了本发明。然而，应当理解在本发明的精神和范围以及以下的权利要求范围内可以作出许多变形和改进。