



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112752774 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(21) 申请号 201980065089.0

(22) 申请日 2019.09.25

(30) 优先权数据

2018-187063 2018.10.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/037683 2019.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/071214 JA 2020.04.09

(71) 申请人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 神埜胜 阿部仁美 矢田实

高本直辅

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 童春媛 林毅斌

(51) Int.Cl.

*C08F 255/00* (2006.01)

*C08L 51/06* (2006.01)

*C09D 5/00* (2006.01)

*C09D 151/06* (2006.01)

*C09J 151/06* (2006.01)

*C08F 2/44* (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

树脂组合物及其用途

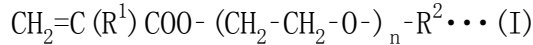
(57) 摘要

课题在于,提供聚烯烃成分的比例多、可制备高固体含量的溶液、长期保存后溶液性状也良好、并且颜料分散性良好的树脂组合物;所述树脂组合物含有(A)成分:聚烯烃树脂的利用(B)成分:(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯得到的改性物,(A)成分与(B)成分的重量比((A)/(B))为90/10~30/70,(B)成分含有20重量%以上的(B1)成分:烷氧基(聚)亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

1. 树脂组合物,其含有(A)成分:聚烯烃树脂的利用(B)成分:(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯得到的改性物,

所述(A)成分与所述(B)成分的重量比((A)/(B))为90/10~30/70,

所述(B)成分含有20重量%以上的(B1)成分:用下述通式(I)表示的烷氧基(聚)亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,



在所述通式(I)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基, $n$ 表示1~18的整数,其中,在 $\text{R}^2$ 为氢原子的情况下, $n$ 为2以上的整数。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其重均分子量为10,000~200,000。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为酸改性聚烯烃树脂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为氯化聚烯烃树脂或酸改性氯化聚烯烃树脂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物,其还含有有机溶剂。

6. 底漆用涂料,其含有根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物。

7. 胶合剂,其含有根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物。

8. 粘接剂,其含有根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物。

## 树脂组合物及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物及其用途。

### 背景技术

[0002] 由于汽车零件等所使用的塑料基材的表面自由能低,并且具有结晶性,所以涂料难以附着。作为提高涂料对塑料基材的附着性的方法之一,在涂装前将前处理剂涂布在塑料基材上的方法已被发明、实用化。作为前处理剂,使用掺混有对塑料基材的附着性良好的成分即底漆(primer)的涂料。

[0003] 作为对塑料基材的附着性良好的底漆成分之一,使用氯化聚烯烃。例如,在专利文献1中,公开了含有聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物等的氯化物作为这样的氯化聚烯烃的底漆树脂组合物。

[0004] 由于掺混有底漆成分的涂料被涂装在基材的最下层,所以从耐候劣化的观点出发,多在涂料中掺混颜料成分。为了使颜料成分均匀地分散在涂料中,作为颜料分散剂,可掺混丙烯酸系树脂或聚酯系树脂这样的极性较高的树脂成分。由于作为底漆成分的氯化聚烯烃的极性较低,所以有与颜料或颜料分散剂的相容性差的情况。例如,若在含有颜料和颜料分散剂的涂料中掺混上述底漆树脂组合物,则有时颜料成分会析出。

[0005] 作为改善氯化聚烯烃与涂料中的成分的相容性的方法之一,可在涂料中掺混增容剂。作为这样的增容剂,广泛使用用(甲基)丙烯酸系单体改性的氯化聚烯烃。

[0006] 例如,在专利文献2中,公开了在将氯化聚烯烃系树脂用含有烯属不饱和键和羟基的(甲基)丙烯酸系单体处理后,使(甲基)丙烯酸系单体接枝共聚而得的树脂组合物。另外,在专利文献3中,公开了氯化聚烯烃系树脂的利用含有规定的(甲基)丙烯酸系单体的改性剂得到的改性树脂组合物。为了使操作性良好,这些改性氯化聚烯烃多为分散在有机溶剂中的溶液品。

[0007] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特许第4420314号公报,

专利文献2:日本特许第3318925号公报,

专利文献3:国际公开第2017/110633号。

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

若在涂料中掺混上述改性氯化聚烯烃,则涂料中的氯化聚烯烃成分的比例减少,因此有涂膜的粘附力下降的问题。为了在掺混改性氯化聚烯烃的同时,确保涂膜的粘附力,优选增加改性氯化聚烯烃中的聚烯烃成分的比例。另外,为了降低制备涂料时的成本,改性聚烯烃的溶液品也优选树脂成分的比例多(即,高固体含量)。

[0009] 但是,以往的改性氯化聚烯烃中,若增加氯化聚烯烃成分的比例,并且使其固体含

量高,则有溶液稳定性显著降低的问题。例如,以往的氯化聚烯烃的溶液品,若进行海外运输、库存的长期保存等数月规模地静置,则有引起制品的二层分离或凝聚物的产生的情况。另外,若增加氯化聚烯烃成分的比例,则也有颜料分散性降低的情况。

[0010] 例如,专利文献2中记载的改性氯化聚烯烃中,若增加氯化聚烯烃成分的比例,则在常温下静置3个月时容易产生凝聚物。另外,在掺混到含有颜料的涂料中的情况下,颜料容易析出。另外,专利文献3中记载的改性氯化聚烯烃中,若增加氯化聚烯烃成分的比例,则在常温下静置3个月时制品容易二层分离。另外,在掺混到含有颜料的涂料中的情况下,涂膜的精加工性容易降低。

[0011] 因此,期望作为附着成分的聚烯烃成分的比例多、可制备高固体含量的溶液、数月的长期保存后溶液性状也良好、并且颜料分散性良好的改性聚烯烃。

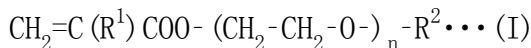
[0012] 本发明的课题在于,提供聚烯烃成分(树脂成分)的比例多、可制备高固体含量的溶液、长期保存后溶液性状也良好、并且颜料分散性良好的树脂组合物。

[0013] 解决课题的手段

本发明人对上述课题进行了深入研究,结果发现,通过含有将聚烯烃树脂用含有20重量%以上的烷氧基(聚)亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯改性得到的改性物,可解决上述课题,从而完成本发明。

[0014] 即,本发明人提供下述[1]~[8]。

[0015] [1] 树脂组合物,其含有(A)成分:聚烯烃树脂的利用(B)成分:(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯得到的改性物,所述(A)成分与所述(B)成分的重量比((A)/(B))为90/10~30/70,所述(B)成分含有20重量%以上的(B1)成分:用下述通式(I)表示的烷氧基(聚)亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯:



在所述通式(I)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基, $n$ 表示1~18的整数。其中,在 $\text{R}^2$ 为氢原子的情况下, $n$ 为2以上的整数。

[0016] [2] 根据上述[1]所述的树脂组合物,其重均分子量为10,000~200,000。

[0017] [3] 根据上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为酸改性聚烯烃树脂。

[0018] [4] 根据上述[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为氯化聚烯烃树脂或酸改性氯化聚烯烃树脂。

[0019] [5] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其还含有有机溶剂。

[0020] [6] 底漆用涂料,其含有根据上述[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物。

[0021] [7] 胶合剂(binder),其含有根据上述[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物。

[0022] [8] 粘接剂(adhesive),其含有根据上述[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物。

[0023] 发明的效果

根据本发明,可提供聚烯烃成分的比例多、可制备高固体含量的溶液、长期保存后溶液性状也良好、并且颜料分散性良好的树脂组合物。

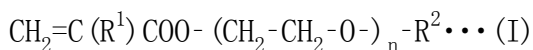
## 具体实施方式

[0024] 以下对本发明按照其适宜的实施方式进行详细说明。需说明的是,在本说明书中,

“AA~BB”的表述指AA以上且BB以下。“(甲基)丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸,指丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少任一种。“(甲基)丙烯酸酯”包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少任一种。

[0025] [1. 树脂组合物]

本发明的树脂组合物含有(A)成分:聚烯烃树脂的利用(B)成分:(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯得到的改性物(以下也称为“树脂成分”)。另外,(A)成分与(B)成分的重量比((A)/(B))为90/10~30/70。此外,(B)成分含有20重量%以上的(B1)成分:用通式(I)表示的烷氧基(聚)亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,



在通式(I)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基,n表示1~18的整数。其中,在 $\text{R}^2$ 为氢原子的情况下,n为2以上的整数。

[0026] (A)成分:聚烯烃树脂)

聚烯烃树脂只要是烯烃的聚合物即可。在烯烃的聚合物中,聚烯烃树脂优选为使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂作为聚合催化剂而得的聚烯烃树脂,更优选为使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂作为聚合催化剂的聚丙烯树脂、或将丙烯与 $\alpha$ -烯烃(例如乙烯、丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-庚烯)共聚而得到的聚烯烃树脂,进一步优选为使用茂金属催化剂作为聚合催化剂的丙烯系无规共聚物,进一步更优选为使用茂金属催化剂作为聚合催化剂而得的聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物或乙烯-丙烯-丁烯共聚物。需说明的是,若使用茂金属催化剂,则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宽的特征。

[0027] 在这里,“丙烯系无规共聚物”是指聚丙烯、或将丙烯和 $\alpha$ -烯烃无规共聚而得到的聚烯烃树脂,例如可列举出聚丙烯、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。需说明的是,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(共)聚合物的组合。

[0028] 茂金属催化剂可使用公知的物质。例如,可列举出将成分(1)和成分(2)、以及根据需要的成分(3)组合而得到的催化剂。其中,茂金属催化剂优选将成分(1)和成分(2)、以及根据需要的成分(3)组合而得到的催化剂。

[0029] 成分(1):茂金属络合物,其是具有至少1个共轭五元环配体的元素周期律表第4~6族的过渡金属化合物。

[0030] 成分(2):离子交换性层状硅酸盐。

[0031] 成分(3):有机铝化合物。

[0032] 聚烯烃树脂的结构可以是通常的高分子化合物能够取得的等规结构、无规结构、间规结构等中的任一种。在这些结构中,若考虑对聚烯烃基材的附着性、特别是低温干燥下的附着性,则优选在使用茂金属催化剂的情况下能够取得的等规结构的聚烯烃树脂。

[0033] 作为聚烯烃树脂的成分组成,丙烯结构单元的含有率优选60重量%以上,更优选70重量%以上,进一步优选80重量%以上。若丙烯成分为60重量%以上,则对丙烯基材的附着性(粘接性)可变得更良好。

[0034] 需说明的是,聚烯烃树脂的丙烯结构单元的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。

[0035] 聚烯烃树脂优选为用 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸或其衍生物(以下也称为“酸成分”)进行接枝改性而得到的酸改性聚烯烃树脂。通过用酸成分进行接枝改性,可进一步提高树脂组合物的附着性、溶液稳定性、颜料分散性。

[0036] 作为 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸及其衍生物,例如可列举出马来酸、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。其中,优选马来酸酐、乌头酸酐、衣康酸酐,更优选马来酸酐。

[0037] 酸成分只要是选自 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸及其衍生物的至少1种化合物即可,可以是1种以上的 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸和1种以上的其衍生物的组合、2种以上的 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸的组合、2种以上的 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸衍生物的组合。

[0038] 利用酸成分的接枝改性可通过在自由基引发剂存在下使聚烯烃树脂与酸成分自由基反应来进行。

[0039] 自由基引发剂可从公知的自由基引发剂中适当选择。其中,优选有机过氧化物系化合物。作为有机过氧化物系化合物,例如可列举出过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、叔丁基枯基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化二月桂基、氢过氧化枯烯、过氧化氢叔丁基、1,4-双[(叔丁基过氧)异丙基]苯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,5,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-环己烷、过氧化环己酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化辛酸枯基酯。其中,优选过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化二月桂基。

[0040] 自由基引发剂可以是单独1种自由基引发剂,也可以是多种自由基引发剂的组合。

[0041] 利用酸成分的接枝改性反应中的自由基引发剂的添加量相对于聚烯烃树脂的合计(质量),优选为0.1~100质量%,更优选为1~50质量%。若为0.1质量%以上,则可保持充分的接枝效率。若为100质量%以下,则可防止聚烯烃树脂的重均分子量的降低。

[0042] 酸改性聚烯烃树脂的接枝重量优选2~20重量%,更优选5~15重量%。通过使接枝重量在上述范围,对基材的附着性可变得良好。

[0043] 需说明的是,酸改性聚烯烃树脂的接枝重量可采用碱滴定法,基于按照JIS K 0070:1992的方法进行测定。

[0044] 聚烯烃树脂优选为经氯化的聚烯烃树脂(以下也称为“氯化聚烯烃树脂”)或经氯化的酸改性聚烯烃树脂(以下也称为“酸改性氯化聚烯烃树脂”)。通过氯化,可进一步提高聚烯烃树脂对非极性树脂基材的附着性和与其它成分的相容性。

[0045] 作为将聚烯烃树脂氯化的方法,可列举出如下方法:将聚烯烃树脂或酸改性聚烯烃树脂溶解在氯仿等氯系溶剂中后,吹入氯气,将氯原子导入聚烯烃树脂或酸改性聚烯烃树脂中。

[0046] 氯气的吹入可在紫外线照射下进行,在自由基反应引发剂存在下和不存在下均可进行。进行氯气的吹入时的压力无限制,可以是常压,也可以是加压下。进行氯气的吹入时的温度亦无特殊限制,通常为50~140℃。

[0047] 作为自由基反应引发剂,可使用有机过氧化物系化合物或偶氮腈类。需说明的是,作为有机过氧化物系化合物,可列举出上述化合物。

[0048] 在将聚烯烃树脂或酸改性聚烯烃树脂氯化的工序中,体系内的氯系溶剂通常通过减压等蒸馏除去,或用有机溶剂置换。

[0049] 氯化聚烯烃树脂或酸改性氯化聚烯烃树脂的氯含有率优选10~40重量%，更优选15~30重量%。通过使氯含有率在上述范围，可将树脂成分的极性调整到一定范围，因此与涂料中的其它树脂的相容性变得良好，并且可得到对聚烯烃基材等非极性基材充分的粘接性。

[0050] 需说明的是，氯化聚烯烃树脂或酸改性氯化聚烯烃树脂的氯含有率可根据JIS-K7229:1995进行测定。

[0051] 聚烯烃树脂的重均分子量(Mw)的下限优选10,000以上，更优选20,000以上。若重均分子量为10,000以上，则树脂组合物的凝聚力充分，可制成对基材的附着性优异的物质。另外，其上限优选200,000以下，更优选150,000以下。若重均分子量为200,000以下，则与涂料中含有的不同于本发明的树脂组合物的树脂成分的其它树脂的相容性变得良好，可制成对基材的附着性优异的物质。

[0052] 需说明的是，重均分子量可利用凝胶渗透色谱(GPC)法，由标准聚苯乙烯标准曲线求得。GPC的测定条件如下所述：

装置：HLC-8320GPC (TOSOH公司制)

柱：TSK-gel G-6000 H×L、G-5000 H×L、G-4000 H×L、G-3000 H×L、G-2000 H×L (TOSOH公司制)

洗脱液：THF

流速：1mL/min

温度：泵温箱、柱温箱40℃

注入量：100μL

标准物质：聚苯乙烯 EasiCal PS-1 (Agilent Technology公司制)。

[0053] (B)成分：(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯

“(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯”是指分子中含有至少1个(甲基)丙烯酰基(指丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任一种)的化合物。

[0054] (B)成分含有(B1)成分：用通式(I)表示的烷氧基(聚)亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0055]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^2\cdots$  (I)

在通式(I)中， $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基， $\text{R}^2$ 表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基， $n$ 表示1~18的整数。其中，在 $\text{R}^2$ 为氢原子的情况下， $n$ 为2以上的整数。

[0056] (B)成分中的(B1)成分的含有率为20重量%以上。由此，在将树脂组合物掺混到涂料中时，在通式(I)中的结构单元与颜料成分之间产生适宜的相互作用，因此可提高颜料的分散性。另外，由于通式(I)中的结构单元可使树脂成分在分散介质中的分散性提高，所以可提高分散液的溶液稳定性。由于分散液的溶液稳定性提高，所以即使分散液中的树脂成分的比例增多(即使为高固体含量)，也可维持溶液稳定性。

[0057] 需说明的是，在(B)成分中，(B1)成分可以是单独1种，也可以是2种以上。

[0058] 作为(B1)成分，可列举出(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四甘醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基四甘醇(甲基)丙烯酸酯、正丁氧基四甘醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。其中，优选(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯。

[0059] (B)成分可含有(B1)成分以外的(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯(以下也称为“(B2)成分”)。

[0060] 作为(B2)成分,可列举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯等。

[0061] 作为(B)成分具有的官能团的种类,例如可列举出羟基、羧基、烷氧基甲硅烷基、酰胺基、巯基。树脂组合物中的树脂成分可只具有这些官能团中的1种,也可具有2种以上。

[0062] 若树脂组合物中的树脂成分具有这些官能团,则由于与顶涂涂料中的其它成分发生相互作用、亲和性变好等原因,涂膜的粘附性提高。另外,与颜料产生适宜的相互作用,颜料分散性也提高。

[0063] 作为使用(B)成分,将聚烯烃树脂改性而得到改性物的代表性方法,可列举出使聚烯烃树脂分散在有机溶剂中以进行改性反应的溶液法、将聚烯烃树脂加热熔融以进行改性反应的熔融法。

[0064] 在利用溶液法的情况下,将聚烯烃树脂溶解在有机溶剂中后,在自由基反应引发剂存在下与(B)成分加热搅拌来进行反应。溶液法具有副反应少,可得到均匀的接枝聚合物的优点。

[0065] 作为有机溶剂,优选使用甲苯、二甲苯等芳族烃溶剂。反应时的温度优选60~180℃。

[0066] 在利用熔融法的情况下,在自由基反应引发剂的存在下将聚烯烃树脂加热熔化(加热熔融)以使其与(B)成分反应。熔融法具有操作简单,且可在短时间内反应的优点。

[0067] 加热熔化的温度只要是聚烯烃树脂的熔点以上即可,优选为聚烯烃树脂的熔点以上且300℃以下。在加热熔化时,可使用班伯里混炼机、捏合机、挤出机等设备。

[0068] 作为在使用(B)成分进行改性时使用的自由基反应引发剂,例如可列举出有机过氧化物系化合物或偶氮腈类。

[0069] 作为有机过氧化物系化合物,例如可列举出过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、叔丁基枯基过氧化物、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)己烷、氢过氧化枯烯、过氧化氢叔丁基、1,1-双(叔丁基过氧)-3,5,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-环己烷、过氧化环己酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化辛酸枯基酯。

[0070] 关于自由基反应引发剂,可以根据进行自由基聚合的温度选择具有合适的半衰期温度的物质。

[0071] 在树脂组合物中的树脂成分中,聚烯烃树脂相对于(B)成分的重量比((A)/(B))在90/10~30/70的范围内。若重量比((A)/(B))为这样的范围,则可制成颜料分散性和对基材的粘附性均优异的树脂组合物。

[0072] 作为树脂组合物的一个实施方式,可列举出进一步含有上述树脂成分(聚烯烃树

脂的利用(B)成分得到的改性物)和有机溶剂的方式。该实施方式可以说是树脂成分分散在有机溶剂中而得的分散液的方式。作为有机溶剂,例如可列举出甲苯、二甲苯等芳族溶剂,醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯溶剂,甲乙酮、甲基丁基酮、乙基环己烷等酮溶剂,环己烷、甲基环己烷、壬烷、癸烷等脂族或脂环式烃溶剂。

[0073] 这些有机溶剂可单独使用1种,也可制成2种以上的混合溶剂。

[0074] 另外,为了提高分散液的保存安定性,可将醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇)、亚丙基系二醇醚(例如丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇叔丁醚)单独使用1种或混合使用2种以上。在这种情况下,优选相对于上述有机溶剂添加1~20质量%。

[0075] [2. 底漆用涂料、胶合剂、粘接剂]

本发明的底漆用涂料、本发明的胶合剂(涂料用胶合剂或油墨用胶合剂)、本发明的粘接剂含有上述树脂组合物。因此,粘接性、溶液稳定性、颜料分散性优异,可适宜地用作对汽车的保险杠等聚烯烃基材进行顶涂涂装时的底漆、与顶涂涂料或清漆(clear)的附着性优异的涂料用胶合剂。

[0076] 本发明的底漆用涂料、本发明的胶合剂(涂料用胶合剂或油墨用胶合剂)、本发明的粘接剂可以溶液、粉末、片材等与用途相应的形态使用。另外,此时可根据需要掺混添加剂,例如抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、无机填充剂等。

## 实施例

[0077] 以下通过实施例来详细地说明本发明。以下的实施例是用于对本发明适宜地进行说明的实例,并不限定本发明。需说明的是,只要没有另行记载,物性值等的测定方法为上述记载的测定方法。另外,“份”指重量份。

[0078] [重均分子量(Mw)]:

利用GPC,依据下述条件进行测定:

装置:HLC-8320GPC (TOSOH公司制)

柱:TSK-gel G-6000 H×L、G-5000 H×L、G-4000 H×L、G-3000 H×L、G-2000 H×L (TOSOH公司制)

洗脱液:THF

流速:1mL/min

温度:泵温箱、柱温箱40℃

注入量:100μL

标准物质:聚苯乙烯 EasiCal PS-1 (Agilent Technology公司制)。

[0079] [氯含有率(重量%)]:

按照依据JIS-K7229:1995的方法进行测定。

[0080] [马来酸酐的含有率(重量%)]:

采用碱滴定法,按照依据JIS K 0070:1992的方法进行测定。

[0081] [聚烯烃树脂相对于(B)成分的重量比((A)/(B))]:

由各成分的使用量算出。

[0082] (制备例1:酸改性氯化聚烯烃树脂(A-1)的制备)

将100份的以茂金属催化剂为聚合催化剂制备的、作为聚烯烃树脂的丙烯系无规

共聚物(丙烯结构单元的含有率:96重量%,乙烯结构单元的含有率:4重量%)和10份的作为 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸环状酸酐的马来酸酐、2份的作为自由基引发剂的过氧化二叔丁基均匀混合,供给至双轴挤出机(L/D=60,直径=15mm,第1机筒~第14机筒)。

[0083] 在滞留时间为10分钟,转速为200rpm,机筒温度为100℃(第1、2机筒)、200℃(第3~8机筒)、90℃(第9、10机筒)、110℃(第11~14机筒)的条件下进行反应。然后,进行减压处理以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。

[0084] 将100份的该酸改性聚丙烯树脂投入到玻璃衬里的反应釜中。加入氯仿,在2kgf/cm<sup>2</sup>的压力下、在温度为110℃下将树脂充分溶解后,加入2份的作为自由基引发剂的偶氮二异丁腈,在将上述釜内压力控制在2kgf/cm<sup>2</sup>的同时吹入氯气,进行氯化。

[0085] 在反应结束后,作为稳定剂添加6份的环氧化合物(Eposizer W-100EL,大日本油墨化学工业公司制),供给至在螺杆轴部具备脱溶剂用抽吸部的排气式挤出机,脱溶剂,凝固,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(A-1)。得到的酸改性氯化聚烯烃树脂的重均分子量为90,000,马来酸酐的含有率为10重量%,氯含有率为10重量%。

[0086] (制备例2:氯化聚烯烃树脂(A-2)的制备)

将100份的以茂金属催化剂为聚合催化剂制备的、作为聚烯烃树脂的丙烯系无规共聚物(丙烯结构单元的含有率:80重量%,乙烯结构单元的含有率:20重量%)投入到玻璃衬里的反应釜中。加入氯仿,在2kgf/cm<sup>2</sup>的压力下、在温度为110℃下将树脂充分溶解后,加入4份的作为自由基引发剂的偶氮二异丁腈,在将上述釜内压力控制在3kgf/cm<sup>2</sup>的同时吹入氯气,进行氯化。

[0087] 在反应结束后,作为稳定剂添加6份的环氧化合物(Eposizer W-100EL,大日本油墨化学工业公司制),供给至在螺杆轴部具备脱溶剂用抽吸部的排气式挤出机,脱溶剂,凝固,得到氯化聚烯烃树脂(A-2)。得到的氯化聚烯烃树脂的重均分子量为20,000,氯含有率为40重量%。

[0088] (制备例3:聚烯烃树脂(A-3)的制备)

将100份的以茂金属催化剂为聚合催化剂制备的、作为聚烯烃树脂的丙烯系无规共聚物(丙烯结构单元的含有率:80重量%,乙烯结构单元的含有率:20重量%)和6份的作为自由基引发剂的过氧化二叔丁基均匀混合,供给至双轴挤出机(L/D=60,直径=15mm,第1机筒~第14机筒)。

[0089] 在滞留时间为10分钟,转速为200rpm,机筒温度为100℃(第1、2机筒)、200℃(第3~8机筒)、90℃(第9、10机筒)、110℃(第11~14机筒)的条件下进行反应,得到聚烯烃树脂(A-3)。得到的聚烯烃树脂的重均分子量为50,000。

[0090] 将在制备例1~3中制备的聚烯烃树脂的一览记录于下述表1中。

[0091] [表1]

制备例	聚烯烃树脂的种类	有无MAH改性	有无氯化	MAH的含有率(重量%)	氯化度(重量%)	重均分子量
1	A-1	有	有	10	10	90,000
2	A-2	无	有	-	40	20,000
3	A-3	无	无	-	-	50,000

MAH:马来酸酐。

[0092] (实施例1:树脂成分(C-1)的分散液的制备)

将100份的在制备例1中得到的酸改性氯化聚烯烃树脂(A-1)溶解在50份的甲苯

中,加入5份的环氧化合物(Eposizer W-131,DIC公司制)。在氮气氛围中,在85℃下,向其中加入5.5份的过氧酯系过氧化物(PERBUTYL 0,日本油脂公司制)。然后,添加作为用表2中记载的成分(B-1)表示的聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体(10.7份的甲基丙烯酸甲酯、26.7份的甲基丙烯酸环己酯、26.7份的丙烯酸2-甲氧基乙酯、2.7份的丙烯酸2-羟基乙酯),在85℃下进行6小时的反应。在反应结束后,添加甲苯、环己烷和1-丁醇以使得最终溶剂组成为甲苯/环己烷/1-丁醇=76/20/4(重量%),得到固体含量为50重量%的树脂成分(C-1)的分散液。需说明的是,利用低分子量的化合物改性的树脂成分的重均分子量为200,000。

[0093] (实施例2:树脂成分(C-2)的分散液的制备)

将100份的在制备例2中得到的氯化聚烯烃树脂(A-2)溶解在50份的甲苯中,加入5份的环氧化合物(Eposizer W-131,DIC公司制)。在氮气氛围中,在85℃下,向其中加入5.5份的过氧酯系过氧化物(PERBUTYL 0,日本油脂公司制)。然后,添加作为用表2中记载的成分(B-2)表示的聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体(46.7份的甲基丙烯酸甲酯、140.0份的甲基丙烯酸环己酯、46.7份的丙烯酸2-甲氧基乙酯),在85℃下进行6小时的反应。在反应结束后,添加甲苯、环己烷和1-丁醇以使得最终溶剂组成为甲苯/环己烷/1-丁醇=76/20/4(重量%),得到固体含量为50重量%的树脂成分(C-2)的分散液。需说明的是,利用低分子量的化合物改性的树脂成分的重均分子量为30,000。

[0094] (实施例3:树脂成分(C-3)的分散液的制备)

将100份的在制备例3中得到的聚烯烃树脂(A-3)溶解在50份的甲苯中,加入5份的环氧化合物(Eposizer W-131,DIC公司制)。在氮气氛围中,在85℃下,向其中加入5.5份的过氧酯系过氧化物(PERBUTYL 0,日本油脂公司制)。然后,添加作为用表2中记载的成分(B-1)表示的聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体(10.7份的甲基丙烯酸甲酯、26.7份的甲基丙烯酸环己酯、26.7份的丙烯酸2-甲氧基乙酯、2.7份的丙烯酸2-羟基乙酯),在85℃下进行6小时的反应,在反应结束后,添加甲苯、环己烷和1-丁醇以使得最终溶剂组成为甲苯/环己烷/1-丁醇=76/20/4(重量%),得到固体含量为50重量%的树脂成分(C-3)的分散液。需说明的是,利用低分子量的化合物改性的树脂成分的重均分子量为80,000。

[0095] (比较例1:树脂成分(C-4)的分散液的制备)

将100份的在制备例1中得到的酸改性氯化聚烯烃树脂(A-1)溶解在50份的甲苯中,加入5份的环氧化合物(Eposizer W-131,DIC公司制)。在氮气氛围中,在85℃下,向其中加入5.5份的过氧酯系过氧化物(PERBUTYL 0,日本油脂公司制)。然后,添加作为用表2中记载的成分(B'-3)表示的聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体(13.3份的甲基丙烯酸甲酯、46.7份的甲基丙烯酸环己酯、6.7份的丙烯酸2-羟基乙酯),在85℃下进行6小时的反应。在反应结束后,添加甲苯、环己烷和1-丁醇以使得最终溶剂组成为甲苯/环己烷/1-丁醇=76/20/4(重量%),得到固体含量为50重量%的树脂成分(C-4)的分散液。需说明的是,利用低分子量的化合物改性的树脂成分的重均分子量为200,000。

[0096] (比较例2:树脂成分(C-5)的分散液的制备)

将100份的在制备例1中得到的酸改性氯化聚烯烃树脂(A-1)溶解在50份的甲苯中,加入5份的环氧化合物(Eposizer W-131,DIC公司制)。在氮气氛围中,在85℃下,向其中加入5.5份的过氧酯系过氧化物(PERBUTYL 0,日本油脂公司制)。然后,添加作为用表2中记载的成分(B-1)表示的聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体(64.0份的甲基丙烯酸甲酯、160.0份的

甲基丙烯酸环己酯、160.0份的丙烯酸2-甲氧基乙酯、16.0份的丙烯酸2-羟基乙酯),在85℃下进行6小时的反应。在反应结束后,添加甲苯、环己烷和1-丁醇以使得最终溶剂组成为甲苯/环己烷/1-丁醇=76/20/4(重量%),得到固体含量为50重量%的树脂成分(C-5)的分散液。需说明的是,利用低分子量的化合物改性的树脂成分的重均分子量为100,000。

[0097] (比较例3:树脂成分(C-6)的分散液的制备)

将100份的在制备例1中得到的酸改性氯化聚烯烃树脂(A-1)溶解在50份的甲苯中,加入1份的环氧化合物(Eposizer W-131,DIC公司制)。在氮气氛中,在85℃下,向其中加入5.5份的过氧酯系过氧化物(PERBUTYL 0,日本油脂公司制)。然后,添加作为用表2中记载的成分(B-1)表示的聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体(0.8份的甲基丙烯酸甲酯、2.1份的甲基丙烯酸环己酯、2.1份的丙烯酸2-甲氧基乙酯、0.2份的丙烯酸2-羟基乙酯),在85℃下进行6小时的反应。在反应结束后,添加甲苯、环己烷和1-丁醇,使得最终溶剂组成为甲苯/环己烷/1-丁醇=76/20/4(重量%),得到固体含量为50重量%的树脂成分(C-6)的分散液。需说明的是,利用低分子量的化合物改性的树脂成分的重均分子量为110,000。

[0098] 将在实施例1~3和比较例1~3中使用的作为聚合性(甲基)丙烯酸酯的单体的一览记录于下述表2中。

[0099] [表2]

(B)成分的种类	(甲基)丙烯酸酯的组成(重量%)					成分(B1)的比例
	MMA	CHMA	2MTA	HEA	合计	
B-1	16	40	40	4	100	40
B-2	20	60	20	0	100	20
B'-3	20	70	-	10	100	0

MMA:甲基丙烯酸甲酯

CHMA:甲基丙烯酸环己酯

2MTA:丙烯酸2-甲氧基乙酯

HEA:丙烯酸2-羟基乙酯。

[0100] 对于制备的树脂成分的分散液,进行分散液的稳定性的评价,并且制作试验片,确认附着性试验。另外,将分散液、颜料和增容剂混合来制备涂料,并评价颜料分散性和色调稳定性。在表3中记录树脂成分的组成的明细和评价结果。需说明的是,评价方法和试验方法的详细情况如下所示。

[0101] [分散液的稳定性的评价]:

将在实施例和比较例中制备的树脂成分的固体含量为50%的分散液在室温下保存3个月后,目视观察溶液性状。若为A~C评价,则在实用上没有问题。

[0102] A:没有确认到溶液的增粘、分离,是与刚制备后相同的概观。

[0103] B:虽然没有见到溶液的增粘、分离,但与刚制备后相比,溶液产生浑浊。

[0104] C:虽然没有见到溶液的分离,但可看到稍微的增粘,或在振摇时可确认到阴影(薄雾)。

[0105] D:溶液分离成二层、大幅增粘,或目视观察到凝聚物。

[0106] [试验片的制作]:

将超高刚性聚丙烯板的表面用异丙醇脱脂,以使干燥涂膜为10~15μm的方式喷雾

涂装树脂成分分散液,在树脂成分的熔点+15℃下进行5分钟的预热。接着,喷雾涂装含有树脂成分的1K基质,静置10分钟后,涂装2K清漆。然后,在树脂成分的熔点+15℃下进行30分钟的烘烤处理,从而制作试验片。使用该试验片进行以下附着性试验。

[0107] [附着性试验]:

在试验片的涂膜上以1mm的间隔纵横地添加到达基底的线状的刻痕,制作100个区域(棋盘格),在其上粘附玻璃纸胶带并沿180°方向剥离。对于相同的100个区域,进行10次使玻璃纸胶带粘附并剥离的操作,按照如下所示的标准评价附着性(粘接性)。若剥离的涂膜的区域为50个以下(即A~C评价),则在实用上没有问题。

[0108] A:涂膜没有剥离。

[0109] B:剥离的涂膜的区域为1个以上且10个以下。

[0110] C:剥离的涂膜的区域比10个多且为50个以下。

[0111] D:剥离的涂膜的区域比50个多。

[0112] [颜料的分散和掺混颜料的涂料的制备]:

将40份的树脂成分的固体含量为50%的分散液、20份的颜料、10份的二甲苯、10份的醋酸丁酯和相同体积的玻璃珠投入到间歇式SG磨中,分散4小时(60mm叶轮,2000rpm)。进而掺混20份的丙烯酸树脂,用分散器搅拌,以制备掺混颜料的涂料(蓝、黄、红)。将使用的树脂成分和颜料的明细示出于表3中。需说明的是,颜料和丙烯酸树脂的详细情况如下所示。

[0113] 蓝色颜料:fastogen Blue 5480 (大日本油墨公司制)

黄色颜料:HOSTAPEARM YELLOW H3g (Clariant公司制)

红色颜料:Irgazine DPP Red B0 (Ciba Specialty公司制)

丙烯酸树脂:Dianal BR-116 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.制)

对于所制备的掺混颜料的涂料(蓝、黄、红),利用下述方法评价颜料分散性、色调稳定性。将评价结果示出于表3中。

[0114] [掺混颜料的涂料的颜料分散性]:

将得到的涂料在室温下保存3日后,目视观察颜料的分离状态。另外,依据JISK-5600-2-5 分散度试验,利用细度计(粒ゲージ),根据下述评价标准评价颜料分散性。若颜料成分以低于10μm被分散(即,若为A~C评价),则在实用上没有问题。

[0115] A:颜料被均匀地分散在涂料中,色调与刚制备后相比没有变化。

[0116] B:虽然颜料被均匀地分散在涂料中,但若振摇涂料,则可在涂料中确认到阴影(薄雾)。

[0117] C:颜料成分以细度计低于10μm被分散。

[0118] D:颜料成分为细度计10μm以上。

[0119] [掺混颜料的涂料的色调稳定性]:

将掺混颜料的涂料在室温下保存3日后,用8密耳的刮刀涂布在马口铁板上,在60℃下干燥3分钟。用数字测色色差仪(Suga Test Instruments Co., Ltd.制)对干燥物进行测色。根据该值和保存前初期值,求得ΔE。若ΔE的值为10以下(即,A~C评价),则在实用上没有问题。

[0120] A:ΔE的值为0.5以下。

[0121] B:ΔE的值比0.5高且为2以下。

[0122] C:  $\Delta E$ 的值比2高且为10以下。

[0123] D:  $\Delta E$ 的值比10高。

[0124] [表3]

	(A)成分的种类	(B)成分的种类	(A)/(B)	Mw	分散液的稳定性	附着性	颜料分散性			色调稳定性
							蓝	黄	红	
实施例1	A-1	B-1	60/40	200,000	A	A	A	A	A	B
实施例2	A-2	B-2	30/70	30,000	A	C	A	A	A	A
实施例3	A-3	B-1	60/40	80,000	C	C	B	B	C	C
比较例1	A-1	B'-3	60/40	200,000	D	D	D	D	D	D
比较例2	A-1	B-1	20/80	100,000	A	D	A	B	A	A
比较例3	A-1	B-1	95/5	110,000	D	A	D	D	D	D

根据试验结果,在实施例1中,由于在树脂组合物的树脂成分中(A)/(B)的重量比落在规定的范围内,所以分散液的稳定性、附着性、颜料分散性均良好。在实施例2中,由于(A)成分未经酸改性,所以对基材的附着性稍差,但由于树脂组合物的树脂成分中的(B)成分的比例高,所以分散液的稳定性、颜料分散性、色调稳定性优异。在实施例3中,由于树脂成分中(A)成分既未经酸改性也未经氯化,所以与溶剂的相容性、与颜料/增容剂的相容性稍差,对基材的附着力也稍差。但是,由于用(B1)成分进行了改性,所以确保了满足实用的性能。

[0125] 在比较例1中,由于未在(B)成分中掺混(B1)成分,所以无法确保聚烯烃树脂与有机溶剂的相容性以及树脂组合物的树脂成分与颜料、增容树脂的相容性,分散液的稳定性、附着性、颜料分散性、色调稳定性均差。在比较例2中,由于树脂组合物的树脂成分中的(A)成分的比例低,所以附着性非常差,不适于实用化。在比较例3中,由于树脂组合物的树脂成分中的(B)成分的比例低,所以分散液的稳定性、颜料分散性、色调稳定性差,不适于实用化。