(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2002 年1 月10 日 (10.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/02703 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09D 151/00, 151/06, 5/00, C09J 5/02, C08J 7/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05797

(22) 国際出願日: 2001 年7 月4 日 (04.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-202136 2000 年7 月4 日 (04.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 時田 卓 (TOKITA, Suguru) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

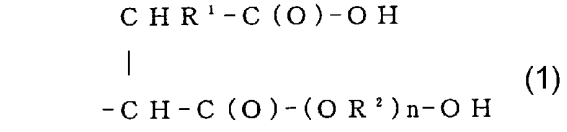
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

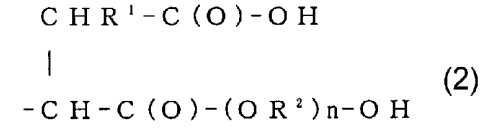
２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRIMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: プライマー組成物



(1)



(2)

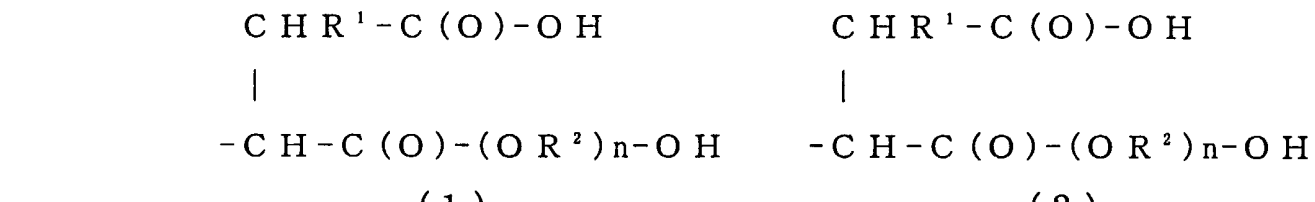
(57) Abstract: A primer composition comprising (I) a modified copolymer obtained by causing an olefin (co)polymer or the like to add polar groups represented by the following formula (1) or (2) in an amount of from $1x10^{-3}$ to $250x10^{-3}$ mol per 100 g of the modified polymer and (II) an organic solvent: (2) wherein R^1 is hydrogen or C_{1-6} alkyl; R^2 is C_{1-6} alkylene; and n is an integer of 1 to 20. The composition enables various materials (coating compositions and adhesives) to tenaciously adhere to substrates (materials to be coated) such as molded polyolefins or steel sheets. It is excellent in storage stability and suitability for pigment loading.

[続葉有]

WO 02/02703 A1

(57) 要約:

本発明のプライマー組成物は、(Ⅰ)オレフィン(共)重合体等に、下式(1)または(2)で表される極性基が付加されている変性共重合体であって、該変性共重合体100ｇあたり、該極性基を1×10^{-3}～250×10^{-3}モルの範囲内で有する変性共重合体と、(Ⅱ)有機溶剤とからなる。



(1)　　(2)

[R^1は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基、R^2は炭素原子数1～6のアルキレン基、nは1～20の整数である。]

本発明によれば、基材(被塗装物)であるポリオレフィン系成型品または鋼板と各種素材(塗料、接着剤)との密着性に優れ、かつ、貯蔵安定性、顔料配合適性に優れるプライマー組成物を提供できる。

明　細　書

プライマー組成物

技術分野

本発明は、ポリプロピレン等のポリオレフィン成型品用の塗装および接着用プライマー組成物に関し、特に、顔料等の含水物、水または湿気混入下での保管に対して優れた貯蔵安定性を示すプライマー組成物に関する。

背景技術

従来、ポリプロピレン等のポリオレフィンの成型品は、その表面に、塗料を塗布したり、あるいはポリオレフィン以外の他の樹脂層を形成して、その付加価値を高めることが行なわれている。しかしながら、一般に、ポリオレフィンは極性が小さく、一般の塗料や他の樹脂との付着性が悪い。そのため、従来は、予めポリオレフィン成型品の表面をクロム酸、火炎、コロナ、プラズマ、溶剤などで処理して、この成型品の表面の極性を高めることにより、塗料等との付着性を改善することが行なわれてきた。

しかしながら、これらの方法では、複雑な処理を要したり、腐食性の薬品を使用するため危険を伴い、また、安定した付着力を得るためには厳しい工程管理が必要であるという欠点を有している。

本願出願人は、特公昭６２－２１０２７号公報、特公昭５９－４２６９３号公報において、プロピレン・エチレン共重合体ないしエ

チレン・プロピレン共重合体に無水マレイン酸をグラフト共重合させてなるグラフト共重合体を有機溶媒に溶解させた溶液をプライマー（表面処理剤）として用いると、被塗装物（たとえばポリプロピレン成型品等のポリオレフィン成型品）と塗料あるいは接着剤との密着性が向上し、良好な密着性が得られることを開示した。

しかしながら、これらのプライマー組成物は、基材（被塗装物）と塗料あるいは接着剤との間において良好な密着性を発現させることができるが、水あるいは湿気混入条件下で長期に保存すると増粘するという問題が生じ、また顔料等の含水物を添加すると異物を生じたり、増粘したりするという問題が生じる。

そこで、これらの問題を解決するために、本願出願人は、特公昭６１－１１２５０号公報において、モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルをグラフトした変性エチレン・プロピレン共重合体を有機溶媒に溶解させたプライマー組成物（表面処理剤）を提案した。

しかしながら、このプライマー組成物は、上記問題を解決したものの、特定の塗料または特定の接着剤との密着性が低下するという欠点を有することが分かってきた。

したがって、基材（被塗装物）であるポリオレフィン系成型品と各種素材（塗料、接着剤等）との密着性に優れ、かつ、貯蔵安定性、顔料配合適性に優れるプライマー組成物の出現が望まれている。

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、基材（被塗装物）であるポリオレフィン系成型品と各種素材（塗料、接着剤等）との密着性に優れ、かつ、貯蔵安定性、

顔料配合適性に優れるプライマー組成物を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るプライマー組成物は、

（Ｉ）（Ａ）オレフィン（共）重合体、

（Ｂ）ハロゲン化されたオレフィン（共）重合体、

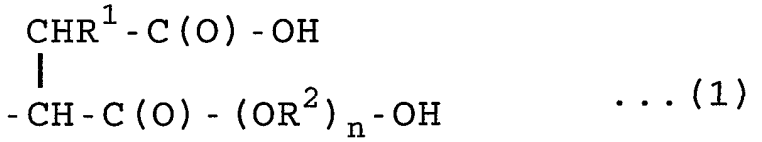
（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水添物、および

（Ｄ）ハロゲン化されたスチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水添物

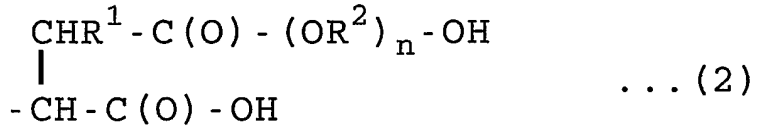
から選ばれる少なくとも１つの（共）重合体に、下式（１）または（２）で表わされる極性基が付加されている変性共重合体であって、該変性共重合体１００ｇ当たり、該極性基を1×10^{-3}～250×10^{-3}モルの範囲内で有する変性共重合体と、

（II）有機溶剤と

からなることを特徴としている。



...(1)



...(2)

[式（１）、（２）において、R^1は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基であり、R^2は、炭素原子数１～６のアルキレン

基であり、ｎは１～２０の整数である。]

本発明に係るプライマー組成物では、前記有機溶剤（II）の含有量は、前記変性共重合体（Ｉ）１００重量部に対して、１００～４，０００重量部であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るプライマー組成物について具体的に説明する。

本発明に係るプライマー組成物は、特定の変性共重合体（Ｉ）と、有機溶剤（II）とからなる。

変性共重合体（Ｉ）

本発明で用いられる変性共重合体（Ｉ）は、（Ａ）オレフィン（共）重合体、（Ｂ）ハロゲン化されたオレフィン（共）重合体、（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水添物、および（Ｄ）ハロゲン化されたスチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水添物から選ばれる少なくとも１つの（共）重合体のグラフト変性物であって、特定の極性基を有する。

[（Ａ）オレフィン（共）重合体]

本発明で用いられる（Ａ）オレフィン（共）重合体は、１種のα－オレフィンからなる単独重合体および２種以上のα－オレフィンからなる共重合体である。

このようなα－オレフィンとしては、炭素原子数２～２０、好ましくは２～８のα－オレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1- ペンテン、3-メチル-1- ペンテン、1-ヘキ

セン、2-メチル-1- ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン等が挙げられる。

これらの α- オレフィンからなる（共）重合体の中では、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体等が（Ａ）オレフィン（共）重合体として好ましく用いられる。

このような（Ａ）オレフィン（共）重合体の１３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］は、０．０５～５．０ｄｌ／ｇ、好ましくは０．１～２．０ｄｌ／ｇの範囲内にあることが望ましい。

［（Ｂ）ハロゲン化されたオレフィン（共）重合体］

本発明で用いられる（Ｂ）ハロゲン化されたオレフィン（共）重合体を構成するオレフィン（共）重合体としては、たとえば上記した（Ａ）オレフィン（共）重合体などを挙げることができる。

また、このような（Ａ）オレフィン（共）重合体のハロゲン化に用いられるハロゲンとしては、具体的には、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。

ハロゲン化度は、プライマー処理が施される基材および塗料、接着剤等の被着体の種類によって異なるが、ハロゲン化される前のオレフィン(共)重合体１００重量％に対して、通常、５～４０重量％、好ましくは１０～３０重量％の範囲であることが望ましい。

［（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物］

本発明で用いられる（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物は、分子中に、スチレンに

由来する繰り返し構造単位を１個以上有する重合体ブロック（Ｓ）と、共役ジエンに由来する繰り返し構造単位を１個以上有する共役ジエン重合体ブロック（Ｄｉ）とから構成される共重合体であり、たとえば、下記式

－（Ｓ－Ｄｉ－Ｓ）ｎ－

（式中のｎは１以上の整数である）で表わされる構造を有する。

このようなスチレン・共役ジエン・スチレンのトリブロック共重合体を構成する共役ジエンとしては、たとえば、イソプレン、ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンは、トリブロック共重合体の中に１種単独で含まれていてもよいし、また２種以上含まれていてもよい。

このトリブロック共重合体におけるスチレン含量は、通常、１０～５５重量％であることが好ましく、特に、１５～５０重量％であることが好ましい。

本発明で用いられる（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物としては、数平均分子量（Ｍｎ）が１×１０^{4}～１８×１０^{4}の範囲内にあることが好ましく、特に、$１．５\times１０^{4}$～１２×１０^{4}の範囲内にあることがより好ましい。本発明においては、この数平均分子量（Ｍｎ）は、テトラヒドロフランを溶媒として、４０℃でゲルパーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定される。

［（Ｄ）ハロゲン化されたスチレン・共役ジエン・スチレン

トリブロック共重合体またはその水素添加物］

本発明で用いられる（Ｄ）ハロゲン化されたスチレン・共役ジエ

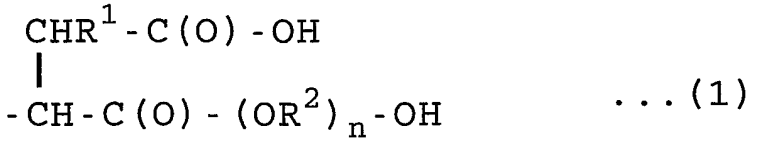
ン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物を構成するスチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物としては、たとえば上記した（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物などを挙げることができる。

また、このような（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物のハロゲン化に用いられるハロゲンとしては、具体的には、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。

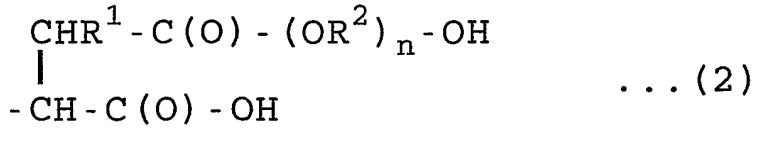
ハロゲン化度は、プライマー処理が施される基材および塗料、接着剤等の被着体の種類によって異なるが、ハロゲン化される前のスチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水素添加物１００重量％に対して、通常、５～４０重量％、好ましくは１０～３０重量％の範囲であることが望ましい。

［極性基］

上記のような（共）重合体に付加される極性基は、次式（１）または（２）で表わされる。



...(1)



...(2)

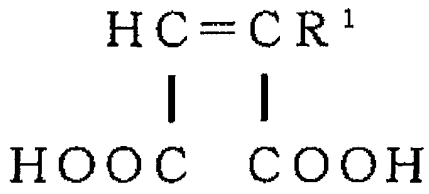
式（１）、（２）において、R^1は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基であり、R^2は、炭素原子数１～６のアルキレン基で

あり、ｎは１～２０の整数である。

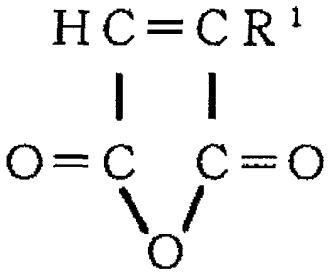
R^1の炭素原子数１～６のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などが挙げられる。

R^2の炭素原子数１～６のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ペンテン基、ヘキセン基などが挙げられる。

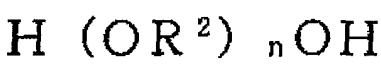
上記式（１）で表わされる極性基を、前記（共）重合体に付加させる方法としては、式（１）で表わされる極性基を有する化合物を直接、（共）重合体にグラフト共重合する方法でもよいが、予め、式（ａ）または式（ｂ）で示される不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物を（共）重合体にグラフト共重合しておき、さらに式（ｃ）で示されるジオール化合物を反応させる方法が、変性共重合体（Ｉ）を高収率で得られる点で好ましい。



(a)



(b)



(c)

このようなジオール化合物としては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類が、反応効率が高く好ましい。

上記不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物としては、たとえば、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物を挙げることができ、特に酸無水物が好ましい。

これらの不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物は、単独あるい

は２以上組み合わせて使用することができる。

上記（共）重合体に、上記不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも１種の極性化合物をグラフト共重合させる方法として、種々の方法を挙げることができる。たとえば、

(1) 上記（共）重合体を有機溶媒に溶解し、上記極性化合物およびラジカル重合開始剤を添加して加熱、攪拌してグラフト共重合反応させる方法、

(2) 上記（共）重合体を加熱溶融して、得られる溶融物に上記極性化合物およびラジカル重合開始剤を添加し、攪拌してグラフト共重合させる方法、

(3) 上記（共）重合体、上記極性化合物およびラジカル重合開始剤を予め混合し、得られる混合物を押出機に供給して加熱混練しながらグラフト共重合反応させる方法、

(4) 上記（共）重合体に、上記極性化合物およびラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解してなる溶液を含浸させた後、この（共）重合体が溶解しない最高の温度まで加熱し、グラフト共重合反応させる方法などを挙げることができる。

反応温度は、５０℃以上、特に８０～２００℃の範囲が好適であり、反応時間は１～１０時間程度である。

反応方式は、回分式、連続式のいずれでもよいが、グラフト共重合を均一に行なうためには回分式が好ましい。

ラジカル重合開始剤を使用して重合を行なう場合、用いられるラジカル重合開始剤は、上記（共）重合体と上記極性化合物との反応を促進するものであれば何でもよいが、特に有機ペルオキシド、有

機ペルエステルが好ましい。

有機ペルオキシドとしては、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5- ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキシン-3、1,4-ビス（tert- ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert- ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5- ジ（tert- ブチルペルオキシド)ヘキサンなどを挙げることができる。

有機ペルエステルとしては、具体的には、tert- ブチルペルアセテート、tert- ブチルベンゾエート、tert- ブチルペルフェニルアセテート、tert- ブチルペルイソブチレート、tert- ブチルペル-sec- オクトエート、tert- ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert- ブチルペルジエチルアセテートなどを挙げることができる。

また、ラジカル重合開始剤として、たとえばアゾビス－イソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチルニトリルなどのアゾ化合物も用いることができる。

これらの中では、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5- ジ（tert- ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5- ジ(tert- ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス（tert- ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

ラジカル重合開始剤は、前記(共)重合体１００重量部に対して、０．００１～１０重量部程度の量で使用されることが好ましい。

本発明で用いられる変性共重合体（Ｉ）は、上記のようにして得られた酸変性（共）重合体に、前記のジオール化合物を反応させることにより得ることができる。

この反応は、前記の酸変性反応（グラフト共重合反応）と同様に行なうことができるが、ラジカル重合開始剤は用いてもよいし、また用いなくてもよい。

上記式（１）で表わされる極性基を有する変性共重合体（Ｉ）は、上記の方法で得ることができるが、式（１）で表わされる極性基は、変性共重合体（Ｉ）１００ｇ当たり、１×１０^{-3}～２５０×１０^{-3}モルの割合で含まれており、特に１０×１０^{-3}～１００×１０^{-3}モルの割合で含まれていることが、成型品と塗料あるいは接着剤等との密着性向上の面から好ましい。

有機溶剤（II）

本発明で用いられる変性共重合体（Ｉ）の調製に際し、グラフト共重合反応は前記の通り、有機溶剤中、または無溶媒で行なうことができるが、本発明においては、変性共重合体（Ｉ）を有機溶剤（II）に溶解した組成物をプライマー組成物として使用する。

したがって、有機溶剤中でグラフト共重合反応させて変性共重合体（Ｉ）を調製した場合はそのまま、またはさらに同種または他種の有機溶剤（II）を加えて本発明に係るプライマー組成物とする。

一方、有機溶剤を用いずにグラフト共重合反応させて変性共重合体（Ｉ）を調製した場合には、あらためて有機溶剤（II）を添加してグラフト生成物である変性共重合体（Ｉ）を溶解し、本発明に係るプライマー組成物とする。

このようにグラフト共重合反応時、または反応後に加えて、本発明に係るプライマー組成物を形成させるための有機溶剤（II）としては、特に限定されないが、たとえば、

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；

ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；

シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール類；

アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン類；

メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル類；

トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。これらの中では、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン類が好ましい。これらの有機溶剤（II）は、１種単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いられる。

本発明においては、有機溶剤（II）の含有量は、上記変性共重合体（Ｉ）１００重量部に対し、好ましくは１００～４，０００重量部、特に好ましくは２００～２，０００重量部の範囲内であることが望ましい。

プライマー組成物

本発明に係るプライマー組成物は、上記のような変性共重合体（Ｉ）と有機溶剤（II）とを含有しており、主としてプラスチック成型品の表面処理剤として用いられる。

オレフィン系（共）重合体、またはその他の（共）重合体からなる成型品の表面に、本発明に係るプライマー組成物を塗布し、乾燥させた後、そのプライマー組成物の塗膜表面に塗料を塗布すると、成型品と塗料との密着性を向上させることができる。また、上記プライマー組成物の塗膜表面に接着剤を塗布すると、成型品と接着剤との密着性を向上させることができる。

上記の好適な成型品としては、たとえば高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4- メチル-1- ペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィンからなる成型品、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等のオレフィン系共重合体からなる成型品が挙げられる。

さらに、本発明に係るプライマー組成物は、上記したポリオレフィンおよびオレフィン系共重合体以外にも、ポリプロピレンと合成ゴムとからなる成型品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる自動車用の成型品、さらには鋼板や電着処理鋼板等の表面処理にも用いることができる。

また、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分

とする塗料、プライマー（本発明に係るプライマー組成物を除く）、接着剤等を成型品の表面に塗布する前に、本発明に係るプライマー組成物を予め下塗りすることにより、成型品と塗料、プライマー、接着剤等との密着性を改善することができるとともに、鮮映性および低温下での耐衝撃性等に優れる塗膜(塗料塗膜、プライマー塗膜、接着剤被膜等）を形成することができる。

特に、本発明に係るプライマー組成物は、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる成型品、ポリプロピレンと合成ゴムからなる自動車バンパー、インスツルメントパネル等の成型品、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を用いたＳＭＣ成型品、ポリウレタン樹脂のＲ－ＲＩＭ成型品、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂成型品、ポリウレタン樹脂成型品、カチオン電着塗装鋼板等の成型品の表面に下塗りして、これらの成型品の表面への塗料の付着性を改善するのに好適である。

また、本発明に係るプライマー組成物が塗布される成型品は、上記の各種（共）重合体あるいは樹脂が、射出成型、圧縮成型、中空成型、押出成型、回転成型等の公知の成型法のいずれの方法によって成型されたものであってもよい。

本発明に係るプライマー組成物は、タルク、亜鉛華、ガラス繊維、チタン白、硫酸マグネシウム等の無機充填剤、顔料等が配合されている成型品であっても、密着性に優れたプライマー塗膜を形成する。また、本発明に係るプライマー組成物が適用される成型品は、上記の無機充填剤および顔料以外に、種々の安定剤、紫外線吸収剤、塩酸吸収剤等の添加剤を含んでいてもよい。

本発明に係るプライマー組成物を成型品の表面に塗布する方法としては、特に制限はなく、バーコーター、ロールコーター、ディッピング、スプレー等の公知の方法で行なうことができる。

本発明に係るプライマー組成物の成型品への塗布は、常温で行えばよい。そして、成型品の表面に塗布されたプライマー組成物のウェットな塗膜は、自然乾燥あるいは加熱強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥させれば、本発明に係るプライマー組成物の硬化した塗膜（プライマー塗膜）を、成型品の表面に形成することができる。

以上のように、成型品の表面に、本発明に係るプライマー組成物を塗布し、乾燥した後、この成型品の表面に、バーコーター、ロールコーター、ディッピング、スプレー、刷毛塗り等の方法で、塗料、接着剤を塗布することができる。

用いられる塗料は特に制限されないが、溶剤型熱可塑性アクリル樹脂塗料、溶剤型熱硬化性アクリル樹脂塗料、アクリル変性アルキド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いる塗装の場合に、本発明に係るプライマー組成物を用いると特に良好な密着性を発現する。

また、用いられる接着剤も特に制限されないが、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ウレタン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、酢酸ビニル系溶剤型接着剤、合成ゴム系溶剤型接着剤、クロロプレン系溶剤型接着剤、天然ゴム系溶剤型接着剤、および酢酸ビニル樹脂系エマルション型接着剤、酢酸ビニル共重合樹脂系エマルション型接着剤、ＥＶＡ系エマルション型接着剤、アクリル樹脂系エマルシ

ョン型接着剤、ウレタン樹脂系エマルション型接着剤、エポキシ樹脂系エマルション型接着剤などを使用することができる。

本発明に係るプライマー組成物は、その特徴を生かして、上記成型品のプライマーとしての用途以外にも広範囲の用途に適用が可能であり、たとえば接着剤用添加剤、塗料用添加剤、ガラス繊維収束剤等の用途にも適用することができる。

発明の効果

本発明によれば、基材（被塗装物）であるポリオレフィン系成型品または鋼板と各種素材（塗料、接着剤等）との密着性に優れ、かつ、貯蔵安定性、顔料配合適性に優れるプライマー組成物を提供することができる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において、プライマー組成物の貯蔵安定性、塗膜の物性試験は、以下の方法に従って行なった。

［１］貯蔵安定性試験

プライマー組成物をトルエンで固形分濃度８．５重量％に調整し、水を１０００ｐｐｍ加えて攪拌し、１０日毎の外観、粘度（フォードカップ粘度：Ｎｏ．４）を３０日目まで測定した。

［２］碁盤目試験

ＪＩＳ　Ｋ５４００に記載されている碁盤目試験の方法に準じて、碁盤目を付けた試験片を作製し、セロテープ（商品名、ニチバン（株）

製）を試験片の碁盤目上に貼り付けた後、これを速やかに９０°の方向に引張って剥離させ、碁盤目１００個のうちで塗膜が剥離されなかった碁盤目の数を数え、塗膜の密着性の指標とした。

［３］剥離強度試験

基材上に塗膜を形成し、１ｃｍ幅にカッター刃で基材に刃が到達するまで切れ目を入れ、端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を５０ｍｍ／分の速度で１８０°の方向に塗膜が剥離するまで引張って、剥離強度［ｇ／ｃｍ］を測定した。

実施例１

プロピレン・エチレン共重合体［エチレン含量：４０モル％、１３５℃デカリン中で測定した極限粘度［η］：２．０ｄｌ／ｇ］１１２．５ｇと、トルエン３９２ｇを撹拌機付きの１Ｌ容量のオートクレーブに入れ、１４５℃に昇温、撹拌し、完全に溶解した。

次に、この溶液に、撹拌下１４５℃に保ったまま、無水マレイン酸１０．４ｇおよびジ-tert-ブチルパーオキサイド３．６ｇをそれぞれ４時間かけて滴下し、終了後、さらに１４５℃で２時間撹拌し、後反応を行ない、無水マレイン酸グラフト共重合体を含む反応溶液（ａ）を得た。

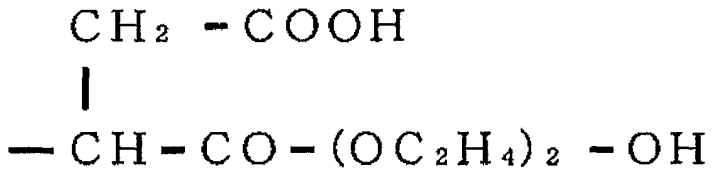
反応終了後、溶液を室温まで冷却し、溶液にアセトンを加えて無水マレイン酸グラフト共重合体を析出した。析出した無水マレイン酸グラフト共重合体を繰り返しアセトンで洗浄した後、乾燥し、試料とする無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

得られた試料無水マレイン酸グラフト共重合体の１３５℃デカリン中で測定された極限粘度［η］は、１．１ｄｌ／ｇであり、無水

マレイン酸グラフト共重合体における無水マレイン酸のグラフト量は、グラフト共重合体１００ｇ当たり、４６×１０$^{-3}$モルであった。

次に、上記反応溶液（ａ）に、ジエチレングリコール［三井化学（株）品］４．４ｇ（無水マレイン酸仕込量に対して等モル）を加え、１６５℃に昇温し、５時間反応させ、試料とする変性共重合体を得た。

得られた試料変性共重合体をＩＲ分析した結果、ジエチレングリコールの反応率は８０％であり、前記式（１）に該当する下式で表わされる極性基の含有量は、変性共重合体１００ｇ当たり、３７×１０$^{-3}$モルであった。



次に、この変性共重合体４２．５ｇを有機溶剤であるトルエン４５７．５ｇに溶解させてプライマー組成物（溶液）を調製した。

そして、このプライマー組成物１００部に対してキシレン３０部添加した溶液を、イソプロピルアルコールで表面を洗浄したポリプロピレン［商品名　Ｘ７０８、(株)グランドポリマー製］製角板に、乾燥膜厚が３μｍとなるように噴霧塗布し、自然乾燥させ、角板表面にプライマー塗膜を形成した。

次に、このプライマー塗膜の上に、上塗り塗料［日本ビーケミカル（株）製、商品名　Ｒ－２７８（白）；２液ウレタン系樹脂塗料］を乾燥膜厚が３０μｍになるように塗布して塗膜を形成した。室温

で１０分間放置した後、１００℃のエアオーブンに入れ、３０分間焼き付けし、碁盤目試験用試験片を作製した。この試験片を用い、碁盤目試験を上記方法に従って行なった。

また、同様にして、上塗り塗料の乾燥膜厚が１００μｍである剥離試験用試験片を作製し、剥離試験を上記方法に従って行なった。

これらの結果を第３表に示す。

また、上記のプライマー組成物（溶液）について、貯蔵安定性試験を上記方法に従って行なった。プライマー組成物の外観の観察結果を第１表、粘度の経時変化を第２表に示す。

比較例１

実施例１で合成した無水マレイン酸グラフト共重合体を含む反応溶液（ａ）に、メタノールを５．２ｇ（反応時に滴下した無水マレイン酸に対して４倍モル）を加え、１６５℃に昇温し５時間反応した。反応後、溶液を室温まで冷却し、試料とする変性共重合体を得た。

得られた試料変性共重合体をＩＲ分析した結果、メタノールによるエステル化率は９５％（無水マレイン酸がすべてジメチルエステルになった場合のエステル化率を２００％とする）であった。

次に、この変性共重合体４２．５ｇを有機溶剤であるトルエン４５７．５ｇに溶解させてプライマー組成物（溶液）を調製した。

以下、このプライマー組成物を用い、実施例１と同様にして、塗装試験（碁盤目試験、剥離試験）と貯蔵安定性試験を行なった。これら結果を第１表、第２表および第３表に示す。

比較例２

実施例１で合成した無水マレイン酸グラフト共重合体を含む反応溶液（ａ）をプライマー組成物とし、実施例１と同様にして、塗装試験（碁盤目試験、剥離試験）と貯蔵安定性試験を行なった。これら結果を第１表、第２表および第３表に示す。

第１表（貯蔵安定性）

	プライマー組成物の外観		
	１０日後	２０日後	３０日後
実施例１	透　明	透　明	透　明
比較例１	透　明	透　明	透　明
比較例２	白　濁	白　濁	白　濁

第２表（貯蔵安定性）

	プライマー組成物の粘度経時変化			
	初期の粘度［秒］	１０日後の粘度［秒］	２０日後の粘度［秒］	３０日後の粘度［秒］
実施例１	２０	２０	２０	２０
比較例１	１８	１８	１８	１９
比較例２	１７	２０	３６	４８

第３表

	塗膜性能	
	碁盤目試験（＊）	剥離強度 [g/cm]
実施例１	100／100	1050
比較例１	100／100	640
比較例２	100／100	1000

（＊）：残った塗膜の升目の個数／100

請求の範囲

1．（Ｉ）（Ａ）オレフィン（共）重合体、

（Ｂ）ハロゲン化されたオレフィン（共）重合体、

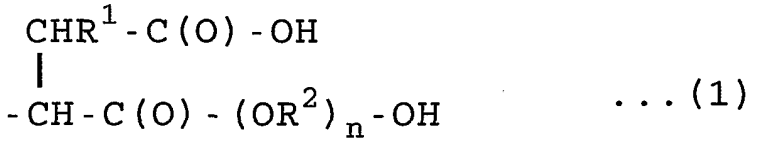
（Ｃ）スチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水添物、および

（Ｄ）ハロゲン化されたスチレン・共役ジエン・スチレントリブロック共重合体またはその水添物

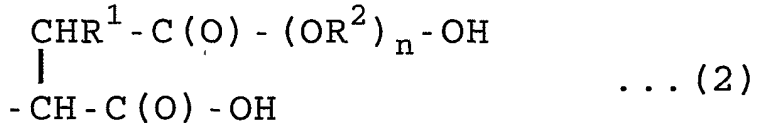
から選ばれる少なくとも１つの（共）重合体に、下式（１）または（２）で表わされる極性基が付加されている変性共重合体であって、該変性共重合体１００ｇ当たり、該極性基を1×10^{-3}～250×10^{-3}モルの範囲内で有する変性共重合体と、

（II）有機溶剤と

からなることを特徴とするプライマー組成物；



...(1)



...(2)

[式（１）、（２）において、R^1は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基であり、R^2は、炭素原子数１～６のアルキレン基であり、ｎは１～２０の整数である]。

2．前記有機溶剤（II）の含有量が、前記変性共重合体（Ｉ）１０

０重量部に対して、１００～４，０００重量部の量であることを特徴とする請求項１に記載のプライマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/05797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09D 151/00, 151/06, 5/00, C09J 5/02, C08J 7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09D 151/00, 151/06, 5/00, C09J 5/02, C08J 7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-217537 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims; Par. Nos. [0024] to [0025] (Family: none)	1-2
X	JP 8-3505 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims; Par. Nos. [0008], [0014] (Family: none)	1-2
X	JP 3-52983 A (Sanyo Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 07 March, 1991 (07.03.91), Claims; page 2, lower left column, lines 17 to 20; page 3, upper left column, lines 4 to 19; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 17 (Family: none)	1-2
X	JP 5-279622 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0012] (Family: none)	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 August, 2001 (16.08.01)	28 August, 2001 (28.08.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/05797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2265626 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 06 October, 1993 (06.10.93), Claims; page 3, lines 13 to 25; page 5, lines 19 to 28 & DE 4308349 A1 & JP 5-263036 A & US 5362788 A	1-2
A	JP 8-100032 A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-2

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP01／05797

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷　C09D 151／00, 151／06, 5／00,
C09J 5／02, C08J 7／04

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷　C09D 151／00, 151／06, 5／00,
C09J 5／02, C08J 7／04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　1922－1996年
日本国公開実用新案公報　1971－2001年
日本国登録実用新案公報　1994－2001年
日本国実用新案登録公報　1996－2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 11－217537 A（三井化学株式会社），10．8月．1999（10．08．99），特許請求の範囲，［0024］－［0025］（ファミリーなし）	1－2
X	JP 8－3505 A（三洋化成工業株式会社），9．1月．1996（09．01．96），特許請求の範囲，［0008］，［0014］（ファミリーなし）	1－2

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
16．08．01	28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	山本　昌広　印	4V　9280
	電話番号　03－3581－1101　内線　3483	

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　３－５２９８３　Ａ（山陽国策パルプ株式会社）， ７．３月．１９９１（０７．０３．９１）， 特許請求の範囲，第２頁左下欄第１７－２０行， 第３頁左上欄第４－１９行， 第３頁左下欄第１５行ー右下欄第１７行 （ファミリーなし）	１－２
Ｘ	ＪＰ　５－２７９６２２　Ａ（三菱油化株式会社）， ２６．１０月．１９９３（２６．１０．９３）， 特許請求の範囲，［０００７］，［００１２］ （ファミリーなし）	１－２
Ａ	ＧＢ　２２６５６２６　Ａ（SANYO-KOKUSAKU PULP CO. LTD.）， ６．１０月．１９９３（０６．１０．９３）， CLAIMS，第３頁第１３－２５行，第５頁第１９－２８行 ＆ＤＥ　４３０８３４９　Ａ１ ＆ＪＰ　５－２６３０３６　Ａ ＆ＵＳ　５３６２７８８　Ａ	１－２
Ａ	ＪＰ　８－１００３２　Ａ（三井石油化学工業株式会社）， １６．４月．１９９６（１６．０４．９６）， 特許請求の範囲，［００１０］ （ファミリーなし）	１－２