(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118541264 A
(43)申请公布日 2024.08.23

(21)申请号 202280081572.X
(22)申请日 2022.12.09
(30)优先权数据
2021-202932 2021.12.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/045494 2022.12.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/112858 JA 2023.06.22
(71)申请人 普瑞曼聚合物株式会社
地址 日本
申请人 SIKA技术股份公司
(72)发明人 福田雄介 高桥周一 松木裕一
阿部爱美 三浦和树 池田显雄
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 张岑尧
(51)Int.Cl.
*B32B 27/32*(2006.01)
*B32B 27/40*(2006.01)
*C08J 5/12*(2006.01)
*C08K 3/013*(2006.01)
*C08K 3/34*(2006.01)
*C08L 23/08*(2006.01)
*C08L 23/10*(2006.01)
*C08L 23/12*(2006.01)

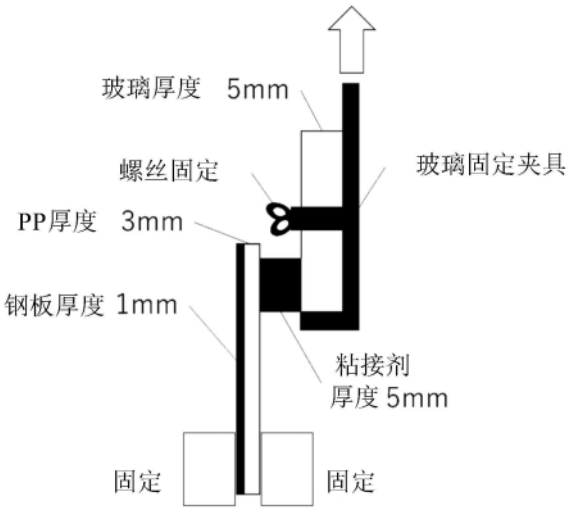
权利要求书2页 说明书30页 附图1页

(54)发明名称

# 叠层结构体及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种叠层结构体,该叠层结构体在聚丙烯系树脂组合物制成的成型体(i)上,直接叠层有包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层(ii),上述聚丙烯系树脂组合物含有MFR为50～150g/10min、癸烷可溶组分含量为6～15质量%的丙烯系聚合物(A)5～47质量份;MFR为10～500g/10min的丙烯均聚物(B)20～30质量份;作为乙烯与碳原子数4～8的α－烯烃的无规共聚物的密度为0.850～0.880g/$cm^3$、MFR为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α－烯烃共聚物(C)23～30质量份;和无机填充剂(D)30～40质量份。




CN 118541264 A

1.一种叠层结构体,其特征在于,

在聚丙烯系树脂组合物制成的成型体(i)上,直接叠层有包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层(ii),

所述聚丙烯系树脂组合物含有

熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/10min、癸烷可溶组分含量6～15质量%的丙烯系聚合物(A)5～47质量份;

熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min的丙烯均聚物(B)20～30质量份;

作为乙烯与碳原子数4～8的α—烯烃的无规共聚物的密度为0.850～0.880g/$cm^3$、熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α—烯烃共聚物(C)23～30质量份;和

无机填充剂(D)30～40质量份,

其中,以组分(A)～(D)的合计量为100质量份。

2.如权利要求1所述的叠层结构体,其特征在于,

在无底漆粘接力测试中,90℃温度下的热剪切测试强度超过1.5MPa。

3.如权利要求1所述的叠层结构体,其特征在于,

所述丙烯系聚合物(A)是丙烯与乙烯的嵌段共聚物,所述嵌段共聚物的癸烷可溶组分的极限粘度[η]为2～9dl/g。

4.如权利要求1所述的叠层结构体,其特征在于,

所述无机填充剂(D)为滑石,所述滑石的长径比为3以上、小于15。

5.如权利要求1所述的叠层结构体,其特征在于,

包含所述具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层是含有聚醚骨架的聚氨酯预聚物和脂肪族异氰酸酯衍生物的聚氨酯系粘接剂固化后形成的层。

6.如权利要求1所述的叠层结构体,其特征在于,

所述成型体(i)为注射成型体或压制成型体。

7.如权利要求1所述的叠层结构体,其特征在于,

所述叠层结构体用于汽车外饰件。

8.一种汽车外饰件,其特征在于,

包含权利要求1～7中任一项所述的叠层结构体。

9.一种叠层结构体的制造方法,其特征在于,

包括通过注射成型或压制成型使聚丙烯系树脂组合物成型来制造成型体(i)的工序,和使具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)或其原料接触或被涂布在所述成型体(i)上之后固化并形成树脂固化层(ii)的工序,其中,

所述聚丙烯系树脂组合物含有

熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/10min、癸烷可溶组分含量6～15质量%的丙烯系聚合物(A)5～47质量份;

熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min的丙烯均聚物(B)20～30质量份;

作为乙烯与碳原子数4～8的α—烯烃的无规共聚物的密度为0.850～0.880g/$cm^3$、熔体

流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α—烯烃共聚物(C)23～30质量份;和

无机填充剂(D)30～40质量份,

其中,以组分(A)～(D)的合计量为100质量份。

# 叠层结构体及其用途

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于例如汽车外饰件等的具有聚丙烯系树脂组合物制成型体的层的叠层结构体。

## 背景技术

[0002] 在汽车零部件领域,为满足汽车轻型化的需求,各制造业从业者正在积极推进外用板材的树脂化。在这一动向中,后车门的外侧板也经历着从金属到树脂的换代。从设计性的角度,该外用板材的树脂化需要与金属媲美的尺寸精度,且需要具有低线膨胀系数的材料。此外,后车门板材还需要与其它构件贴合,因此还需要高接合性能。

[0003] 另一方面,聚丙烯等树脂组合物得到的成型体因其优异的机械性能和成型性能,以及与其它材料相比具有相对有利的性价比,因此在汽车零部件和家电零部件等各种领域的利用得到推进。但聚丙烯相对于温度的尺寸变化(线膨胀系数)通常较大,在这样的状况下,提供了各种向聚丙烯中掺混滑石等无机填充剂、弹性体组分等以实现尺寸稳定性得到改善的聚丙烯系树脂组合物的技术方案(参照专利文献1~8)。但是,并没有提高这些聚丙烯系树脂组合物的成型体与其它构件贴合后的接合性能的技术手段的教导。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2010—077396号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平5—051498号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2000—095919号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2007—91789号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2013—159709号公报

[0011] 专利文献6:日本特开2014—58614号公报

[0012] 专利文献7:日本特开2016—84386号公报

[0013] 专利文件8:WO2017/082358号公报

## 发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 为了实现聚丙烯系成型体的低线膨胀系数,需要如上所述增加线膨胀系数低的辅助材料的配合量,为了进一步赋予涂层性能,还需要提高橡胶的配合率。基于这些理由,树脂外用板材用聚丙烯复合材料的填料和橡胶的配合比例非常高,但是一直存在着与其它构件粘贴时,在粘接力测试过程中,那些辅助材料与聚丙烯复合材料的界面处容易发生界面剥离、容易引发强度降低的问题。此外,由于聚丙烯本身没有极性官能团,因此为了实现与粘接剂的牢固的化学键合,需要进行火焰处理和等离子体处理等处理,由于进行这些处理,也容易引发基材表面受损、粘接强度降低等问题。为了确保该粘接强度,通常是使用底漆,但底漆的使用又成为成本高和制造工序增加的因素。因此,为了兼具高尺寸稳定性和高接

合性能这两方面性能,并保持作为外用板材所需的低线膨胀系数,就需要出现一种无需底漆仍具有足够粘接强度的复合材料。

[0016] 本发明的课题在于,提供一种线膨胀系数低且无需底漆即与粘接剂层等树脂固化层的粘接强度高的聚丙烯系树脂组合物制成型体与树脂固化层的叠层结构体。

[0017] 用于解决课题的技术方案

[0018] 本发明人等鉴于上述情况,经过深入研究后结果发现:含有熔点非常高的乙烯/α—烯烃共聚物作为弹性体组分的聚丙烯系树脂组合物制成型体与特定的树脂固化层的叠层结构体不仅尺寸稳定性好,而且即使在接合性能容易减弱的高温下,在上述特定的成型体与上述特定的固化性树脂之间也具有高粘接强度,从而完成了本发明。

[0019] 本发明涉及例如以下事项。

[0020] [1]一种叠层结构体,其特征在于,在聚丙烯系树脂组合物制成的成型体(i)上,直接叠层有包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层(ii),

[0021] 上述聚丙烯系树脂组合物含有熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/10min、癸烷可溶组分含量6～15质量%的丙烯系聚合物(A)5～47质量份;

[0022] 熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min的丙烯均聚物(B)20～30质量份;

[0023] 作为乙烯与碳原子数4～8的α—烯烃的无规共聚物的密度为0.850～0.880g/$cm^3$、熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α—烯烃共聚物(C)23～30质量份;和

[0024] 无机填充剂(D)30～40质量份,

[0025] 其中,以组分(A)～(D)的合计量为100质量份。

[0026] [2]根据[1]所述的叠层结构体,其特征在于,在无底漆粘接力测试中,90℃温度下的热剪切测试强度超过1.5MPa。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的叠层结构体,其中,上述丙烯系聚合物(A)是丙烯与乙烯的嵌段共聚物,该嵌段共聚物的癸烷可溶组分的极限粘度[η]为2～9dl/g。

[0028] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的叠层结构体,其中,上述无机填充剂(D)为滑石,该滑石的长径比为3以上、小于15。

[0029] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的叠层结构体,其中,包含上述具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层是含有聚醚骨架的聚氨酯预聚物和脂肪族异氰酸酯衍生物的聚氨酯系粘接剂固化后形成的层。

[0030] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的叠层结构体,其中,上述成型体(i)为注射成型体或压制成型体。

[0031] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的叠层结构体,其中,上述叠层结构体用于汽车外饰件。

[0032] [8]一种汽车外饰件,其中,包括[1]～[7]中任一项所述的叠层结构体。

[0033] [9]一种叠层结构体的制造方法,其特征在于,包括通过注射成型或压制成型使聚丙烯系树脂组合物成型来制造成型体(i)的工序,和使具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)或其原料接触或被涂布在上述成型体(i)上之后固化并形成树脂固化层(ii)的工序,其中,

[0034] 上述聚丙烯系树脂组合物含有熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/

10min、癸烷可溶组分含量6～15质量%的丙烯系聚合物(A)5～47质量份；

[0035] 熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min的丙烯均聚物(B)20～30质量份；

[0036] 作为乙烯与碳原子数4～8的α—烯烃的无规共聚物的密度为0.850～0.880g/cm$^3$、熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α—烯烃共聚物(C)23～30质量份;和

[0037] 无机填充剂(D)30～40质量份,

[0038] 其中,以组分(A)～(D)的合计量为100质量份。

[0039] [10]一种固化性树脂组合物,其中,上述固化性树脂组合物用于在包含聚丙烯系树脂组合物的成型体上直接叠层来形成粘接剂层,上述固化性树脂组合物含有聚醚骨架的聚氨酯预聚物和脂肪族异氰酸酯衍生物,

[0040] 上述聚丙烯系树脂组合物含有

[0041] 熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/10min、癸烷可溶组分含量6～15质量%的丙烯系聚合物(A)5～47质量份；

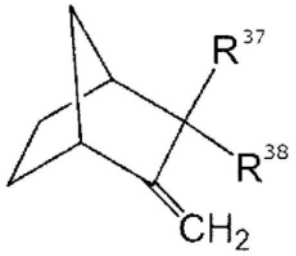
[0042] 熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min的丙烯均聚物(B)20～30质量份；

[0043] 作为乙烯与碳原子数4～8的α—烯烃的无规共聚物的密度为0.850～0.880g/cm$^3$、熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α—烯烃共聚物(C)23～30质量份;和

[0044] 无机填充剂(D)30～40质量份,

[0045] 其中,以组分(A)～(D)的合计量为100质量份。

[0046] [11]根据[10]所述的固化性树脂组合物,其中,还含有下述式(X)表示的化合物与酚化合物的加合物,

[0047] 

(X)

[0048] 上述式(X)中,$R^{37}$和$R^{38}$各自独立,表示烃基。

[0049] [12]根据[10]或[11]所述的固化性树脂组合物,其中,上述固化性树脂组合物的脂肪族异氰酸酯衍生物包含五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体。

[0050] 发明效果

[0051] 根据本发明,能够提供一种聚丙烯系树脂组合物制成的成型体与树脂固化层能够不借助底漆直接叠层,不仅尺寸稳定性好,而且即使在接合性能容易减弱的高温下,在无底漆环境下,在上述特定的成型体与上述特定的固化性树脂之间也具有高粘接强度的叠层结构体。

## 附图说明

[0052] 图1是测试叠层结构体的热剪切强度的示意图。

## 具体实施方式

[0053] 以下具体说明本发明。

[0054] 本发明的叠层结构体在聚丙烯系树脂组合物制成型体(i)上,直接叠层有包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂的树脂固化层(ii),具体而言,是例如聚丙烯系树脂组合物制成型体(i)与聚氨酯系粘接剂等形成的固化性树脂层(ii)不借助底漆直接叠层的叠层结构体。

[0055] [成型体(i)]

[0056] 本发明的成型体(i)为聚丙烯系树脂组合物制成型体。

[0057] 聚丙烯系树脂组合物

[0058] 本发明的聚丙烯系树脂组合物含有丙烯系聚合物(A)、丙烯均聚物(B)、乙烯/α—烯烃共聚物(C)、无机填充剂(D),根据需要还含有其它组分。

[0059] <丙烯系聚合物(A)>

[0060] 本发明所用的丙烯系聚合物(A)是熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/10min、癸烷可溶组分含量6～15质量%的丙烯系聚合物。

[0061] 丙烯系聚合物(A)实质上包含6～15质量%的癸烷可溶组分(a1)和85～94质量%的癸烷不溶组分(a2)。癸烷不溶组分(a2)是指在室温(23℃)下一般不溶于正癸烷溶剂的组分,通常相当于丙烯系聚合物(A)中丙烯均聚物部分(丙烯均聚物组分)所占的部分。癸烷可溶组分(a1)相当于丙烯均聚物部分以外的部分,优选为丙烯和乙烯的共聚物部分(乙烯/丙烯共聚物组分)。

[0062] 丙烯系聚合物(A)通常包含6～15质量%的癸烷可溶组分(a1)和85～94质量%的癸烷不溶组分(a2)、优选包含7～12质量%的癸烷可溶组分(a1)和88～93质量%的癸烷不溶组分(a2),其中,(a1)和(a2)的含量合计为100质量%。

[0063] 丙烯系聚合物(A)优选为由丙烯和乙烯制得的丙烯系嵌段共聚物。该丙烯系嵌段共聚物的癸烷可溶组分(a1)的极限粘度[η]优选为2～9dl/g、更优选为3～8dl/g。

[0064] 丙烯系聚合物(A)的熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为50～150g/10min、优选为50～130g/10min、更优选为60～120g/10min、特别优选为70～110g/10min。

[0065] 丙烯系聚合物(A)可以通过已知方法制造。例如,使用包括以下说明的固体状钛催化剂组分(I)和有机金属化合物催化剂组分(II)的烯烃聚合用催化剂使丙烯聚合,进而使丙烯和乙烯共聚,由此得到丙烯系嵌段共聚物。

[0066] [固体状钛催化剂组分(I)]

[0067] 构成烯烃聚合用催化剂的固体状钛催化剂组分(I)包括例如钛、镁、卤素以及根据需要的给电子体。该固体状钛催化剂组分(I)可以不受限使用已知组分。

[0068] 固体状钛催化剂组分(I)的制备中使用镁化合物和钛化合物的例子较多。

[0069] 作为镁化合物的具体例,可以举出氯化镁、溴化镁等卤化镁,甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、苯氧基氯化镁等烷氧基卤化镁,乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、2—乙基己氧基镁等烷氧基镁,苯氧基镁等芳氧基镁,硬脂酸镁等镁的羧酸盐等。镁化合物可以单独使用

一种,也可以两种以上组合使用。且镁化合物也可以是与其它金属的络合物、复合物或与其它金属化合物的混合物。

[0070] 其中,优选为含有卤素的镁化合物、更优选为卤化镁、特别优选为氯化镁。此外,还优选为乙氧基镁等烷氧基镁。且镁化合物也可以是由其它物质衍生的衍生物,例如格氏试剂等有机镁化合物与卤化钛、卤化硅、卤化醇等接触而得到的化合物。

[0071] 作为钛化合物,可以举出例如下式表示的四价钛化合物。

[0072] $Ti(OR)_gX_{4-g}$

[0073] 式中,R为烃基,X为卤素原子,g为0≤g≤4。

[0074] 作为钛化合物的具体例,可以举出$TiCl_4$和$TiBr_4$等四卤化钛,$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Br_3$、$Ti(O-i-C_4H_9)Br_3$等三卤化烷氧基钛,$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$等二卤化烷氧基钛,$Ti(OCH_3)_3Cl$、$Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Br$等单卤化烷氧基钛,$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$、$Ti(OC_4H_9)_4$、Ti(O-2-乙基己基)$_4$等四烷氧基钛等。钛化合物可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。其中,优选为四卤化钛、更优选为四氯化钛。

[0075] 作为镁化合物和钛化合物,还可以使用例如日本特开昭57-63310号公报、日本特开平5-170843号公报等中详细记载的化合物。

[0076] 作为本发明所用固体状钛催化剂组分(I)的优选制备方法的具体例,可以举出以下的(P-1)~(P-4)的方法。

[0077] (P-1)使镁化合物和醇等给电子体组分(1)制成的固体状加合物、后述给电子体组分(2)、液态钛化合物在惰性烃溶剂的共存下,在悬浊液状态下接触的方法。

[0078] (P-2)使镁化合物和给电子体组分(1)制成的固体状加合物、给电子体组分(2)、液态钛化合物分多次进行接触的方法。

[0079] (P-3)使镁化合物和给电子体组分(1)制成的固体状加合物、给电子体组分(2)、液态钛化合物在惰性烃溶剂的共存下,在悬浊液状态下接触,且分多次进行接触的方法。

[0080] (P-4)使镁化合物和给电子体组分(1)制成的液态镁化合物、液态钛化合物、给电子体组分(2)接触的方法。

[0081] 制备固体状钛催化剂组分(I)时的反应温度优选为-30~150℃、更优选为-25~130℃、特别优选为-25~120℃。

[0082] 根据需要,固体状钛催化剂组分(I)的制备也可以在已知介质的存在下进行。作为介质的具体例,可以举出有微弱极性的甲苯等芳香烃,庚烷、辛烷、癸烷、环己烷等已知的脂肪烃或脂环烃。其中,优选为脂肪烃。

[0083] 作为固态状加合物及液态镁化合物等的形成中所用的给电子体组分(1),优选为在室温~300℃程度的温度范围内能够溶解镁化合物的已知化合物,例如优选为醇、醛、胺、羧酸及其混合物等。作为这些化合物,可以举出例如日本特开昭57-63310号公报、日本特开平5-170843号公报中记载的化合物。

[0084] 作为能溶解镁化合物的醇的具体例,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇、2-甲基戊醇、2-乙基丁醇、正庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、癸醇、十二烷醇等脂肪醇,环己醇、甲基环己醇等脂环醇,苯甲醇、甲基苯甲醇等芳香醇,正丁基溶纤剂等具有烷氧基的脂肪醇等。

[0085] 作为羧酸的具体例,可以举出辛酸、2－乙基己酸等碳原子数7以上的有机羧酸类。作为醛的具体例,可以举出癸醛、2－乙基己醛等碳原子数7以上的醛类。作为胺的具体例,可以举出庚胺、辛胺、壬胺、月桂胺、2－乙基己胺等碳原子数6以上的胺类。

[0086] 作为给电子体组分(1),优选为上述醇类,特别优选为乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、己醇、2－乙基己醇、癸醇。

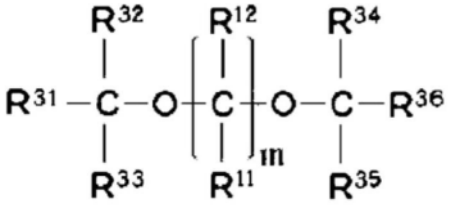
[0087] 虽然所得固体状加合物和液态镁化合物的镁与给电子体组分(1)的组成比随着所用化合物的种类而异,因此不能笼统规定,但相对于镁化合物中的1摩尔镁,给电子体组分(1)优选为2摩尔以上、更优选为2.3摩尔以上、特别优选为2.7摩尔以上,且在5摩尔以下。

[0088] 作为固体状钛催化剂组分(I)根据需要所用的给电子体的特别优选例,可以举出芳香族羧酸酯和/或藉助多个碳原子而具有两个以上的醚键的化合物(以下亦称为“给电子体组分(2)”)。

[0089] 作为该给电子体组分(2),可以不受限使用以往优选用于烯烃聚合用催化剂的已知的芳香族羧酸酯及聚醚化合物等,例如日本特开平5－170843号公报、日本特开2001－354714号公报等中记载的化合物。

[0090] 作为芳香族羧酸酯,具体而言,除了苯甲酸酯、甲苯酸酯等芳香族羧酸单酯以外,还可以举出苯二甲酸酯类等芳香族多元羧酸酯。其中,优选为芳香族多元羧酸酯、更优选为苯二甲酸酯类。作为该苯二甲酸酯类,优选为邻苯二甲酸乙酯、邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸异丁酯、邻苯二甲酸己酯、邻苯二甲酸庚酯等邻苯二甲酸烷基酯,特别优选为邻苯二甲酸二异丁酯。

[0091] 作为聚醚化合物,具体可以举出下述化学结构式(1)表示的化合物。

[0092] 

... (1)

[0093] 在上述式(1)中,m是1≤m≤10的整数、更优选为3≤m≤10的整数,$R^{11}$～$R^{36}$各自独立,为氢原子或具有选自碳、氢、氧、氟、氯、溴、碘、氮、硫、磷、硼和硅的至少一种元素的取代基。当m为2以上时,存在的多个$R^{11}$和$R^{12}$可以分别相同或不同。任意的$R^{11}$～$R^{36}$、优选为$R^{11}$和$R^{12}$共同形成苯环以外的环。

[0094] 作为这样的化合物的具体例,可以举出2－异丙基－1,3－二甲氧基丙烷、2－仲丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2－枯基－1,3－二甲氧基丙烷等单取代二烷氧基丙烷类,2－异丙基－2－异丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－二环己基－1,3－二甲氧基丙烷、2－甲基－2－异丙基－1,3－二甲氧基丙烷、2－甲基－2－环己基－1,3－二甲氧基丙烷、2－甲基－2－异丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－二异丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－双(环己基甲基)－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－二异丁基－1,3－二乙氧基丙烷、2,2－二异丁基－1,3－二丁氧基丙烷、2,2－二仲丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－二新戊基－1,3－二甲氧基丙烷、2－异丙基－2－异戊基－1,3－二甲氧基丙烷、2－环己基－2－环己基甲基－1,3－二甲氧基丙烷等二取代二烷氧基丙烷类,2,3－二环己基－1,4－二乙氧基丁烷、2,3－二环己基－1,4－二乙氧基丁烷、2,3－二异丙基－1,4－二乙氧基丁烷、2,4－二苯基－1,5－二

甲氧基戊烷、2,5－二苯基－1,5－二甲氧基己烷、2,4－二异丙基－1,5－二甲氧基戊烷、2,4－二异丁基－1,5－二甲氧基戊烷、2,4－二异戊基－1,5－二甲氧基戊烷等二烷氧基烷类,2－甲基－2－甲氧基甲基－1,3－二甲氧基丙烷、2－环己基－2－乙氧基甲基－1,3－二乙氧基丙烷、2－环己基－2－甲氧基甲基－1,3－二甲氧基丙烷等三烷氧基烷类等。聚醚化合物可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。其中,优选为1,3－二醚类,特别优选为2－异丙基－2－异丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－二异丁基－1,3－二甲氧基丙烷、2－异丙基－2－异戊基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－二环己基－1,3－二甲氧基丙烷、2,2－双(环己基甲基)－1,3－二甲氧基丙烷。

[0095] 在固体状钛催化剂组分(I)中,卤素/钛(原子比)(即卤素原子的摩尔数/钛原子的摩尔数)为2～100、优选为4～90,给电子体组分(1)/钛原子(摩尔比)为0～100、优选为0～10,给电子体组分(2)/钛原子(摩尔比)为0～100、优选为0～10。镁/钛(原子比)(即镁原子的摩尔数/钛原子的摩尔数)为2～100、优选为4～50。

[0096] 作为固体状钛催化剂组分(I)的更详细的制备条件,除了使用给电子体组分(2)以外,可以适当使用例如EP585869A1、日本特开平5－170843号公报等中记载的条件。

[0097] [有机金属化合物催化剂组分(II)]

[0098] 有机金属化合物催化剂组分(II)是含有选自元素周期表第一主族、第二主族和第三主族的金属元素的组分。例如,可以使用含有第三主族金属的化合物(有机铝化合物等)、含有第一主族金属和铝的络合烷基化物、第二主族金属的有机金属化合物等。其中,优选为有机铝化合物。

[0099] 作为有机金属化合物催化剂组分(II),具体可以适当使用上述EP585869A1等已知文献记载的有机金属化合物催化剂组分。

[0100] 只要无损于本发明的目的,除了以上说明的给电子体组分(1)和给电子体组分(2)以外,也可以组合使用已知的给电子体组分(3)。

[0101] 作为给电子体组分(3),优选为有机硅化合物。该有机硅化合物为例如下述式表示的化合物。

[0102] $R_nSi(OR')_{4-n}$

[0103] 式中,R和R′为烃基,n为0＜n＜4的整数。

[0104] 作为上述式表示的有机硅化合物的具体例,可以使用二异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、2－甲基环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、三环戊基甲氧基硅烷、二环戊基甲基甲氧基硅烷、二环戊基乙基甲氧基硅烷、环戊基二甲基乙氧基硅烷等。其中,优选为乙烯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、二环戊二甲氧基硅烷。

[0105] 此外,记载在国际公开第2004/016662号公报中的下述式表示的硅烷化合物也是有机硅化合物的优选例。

[0106] $Si(OR^a)_3(NR^bR^c)$

[0107] 在上述式中,$R^a$是碳原子数1～6的烃基。例如是碳原子数1～6的不饱和或饱和脂肪族烃基,特别优选为碳原子数2～6的烃基。作为具体例,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、环戊基、正己基、环己基等。其中,特别优选为乙基。

[0108] $R^b$是碳原子数1～12的烃基或氢。例如是碳原子数1～12的不饱和或饱和脂肪族烃基或氢。作为具体例,可以举出氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、环戊基、正己基、环己基、辛基等。其中,特别优选为乙基。

[0109] $R^c$是碳原子数1～12的烃基。例如是碳原子数1～12的不饱和或饱和脂肪族烃基。作为具体例,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、环戊基、正己基、环己基、辛基等。其中,特别优选为乙基。

[0110] 作为上述式表示的有机硅化合物的具体例,可以举出二甲基氨基三乙氧基硅烷、二乙基氨基三乙氧基硅烷、二乙基氨基三甲氧基硅烷、二乙基氨基三正丙氧基硅烷、二正丙基氨基三乙氧基硅烷、甲基正丙基氨基三乙氧基硅烷、叔丁基氨基三乙氧基硅烷、乙基正丙基氨基三乙氧基硅烷、乙基异丙基氨基三乙氧基硅烷、甲基乙基氨基三乙氧基硅烷等。

[0111] 此外,作为有机硅化合物的其它例,还可以举出下述式表示的化合物。

[0112] $RNSi(OR^a)_3$

[0113] 在上述式中,RN是环状氨基。作为具体例,可以举出全氢喹啉基、全氢异喹啉基、1,2,3,4—四氢喹啉基、1,2,3,4—四氢异喹啉基、八亚甲基亚胺基等。$R^a$与上述相同。

[0114] 作为上述式表示的有机硅化合物的具体例,可以举出(全氢喹啉基)三乙氧基硅烷、(全氢异喹啉基)三乙氧基硅烷、(1,2,3,4—四氢喹啉基)三乙氧基硅烷、(1,2,3,4—四氢异喹啉基)三乙氧基硅烷、八亚甲基亚氨基三乙氧基硅烷等。

[0115] 以上说明的各有机硅化合物也可以两种以上组合使用。

[0116] [聚合]

[0117] 作为丙烯系聚合物(A)的优选实施方式的丙烯/乙烯嵌段共聚物可以通过在上述烯烃聚合用催化剂的存在下将丙烯聚合,接着进行丙烯与乙烯共聚的方法,或者在预聚得到的预聚催化剂的存在下将丙烯聚合,接着进行丙烯与乙烯共聚的方法等方法制造。

[0118] 预聚通常按照每1g烯烃聚合用催化剂预聚0.1～1000g的量的烯烃、优选为预聚0.3～500g的量的烯烃、特别优选为预聚1～200g的量的烯烃的方式进行。在预聚中,可以使用浓度高于主聚合体系内的催化剂浓度的催化剂。

[0119] 预聚中的固体状钛催化剂组分(I)的浓度按照钛原子换算,每1升液态介质通常为0.001～200mmol、优选为0.01～50mmol、更优选为0.1～20mmol。

[0120] 预聚中的有机金属化合物催化剂组分(II)量只要是每1g固体状钛催化剂组分(I)通常生成0.1～1000g、优选为0.3～500g的聚合物的量即可,按照固体状钛催化剂组分(I)中的每1mol钛原子,通常为0.1～300mol、优选为0.5～100mol、更优选为1～50mol。

[0121] 在预聚中,也可以根据需要使用上述给电子体组分,此时的这些组分按照固体状钛催化剂组分(I)中的每1mol钛原子,通常为0.1～50mol、优选为0.5～30mol、更优选为1～10mol。

[0122] 预聚可以在惰性烃介质中添加烯烃和上述催化剂组分,且为温和的条件下进行。在使用惰性烃介质的情况下,预聚优选通过间歇式进行。

[0123] 作为惰性烃介质的具体例,可以举出丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二碳烷、煤油等脂肪烃,环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环庚烷、环辛烷等脂环烃,苯、甲苯、二甲苯等芳香烃,氯乙烷、氯苯等卤代烃,或这些化合物的混合物等。其中,优选为脂肪烃。

[0124] 也可以烯烃本身作为溶剂进行预聚。此外,还可以在基本无溶剂的状态下进行预聚。在该情况下,优选连续进行预聚。

[0125] 预聚使用的烯烃与后述主聚合中使用的烯烃可以相同也可以不同。作为烯烃,特别优选为丙烯。

[0126] 预聚时的温度通常为-20～100℃、优选为-20～80℃、更优选为0～40℃。

[0127] 接着说明经过预聚后或者不经预聚实施的主聚合。

[0128] 主聚合分为制造丙烯均聚物组分的工序和制造丙烯/乙烯共聚物组分的工序。

[0129] 主聚合(以及预聚合)可以在本体聚合法、溶解聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法中任意方法下实施。作为制造丙烯均聚物组分的工艺,优选为本体聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法。作为制造丙烯/乙烯共聚物组分的工艺,优选为本体聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法,更优选为气相聚合法。

[0130] 当主聚合采用浆料聚合的反应形态时,作为反应溶剂,既可以使用上述预聚时所使用的惰性烃,也可以使用在反应温度和压力下呈液体的烯烃。

[0131] 在主聚合中,固体状钛催化剂组分(I)通常按照每1升聚合体积的钛原子换算,通常为0.0001～0.5mmol、优选为0.005～0.1mmol的量使用。另外,有机金属化合物催化剂组分(II)按照相对于聚合体系中预聚催化剂组分中的1摩尔钛原子通常为1～2000mol、优选为5～500mol的量使用。当使用给电子体组分时,按照相对于有机金属化合物催化剂组分(II)1mol通常为0.001～50mol、优选为0.01～30mol、更优选为0.05～20mol的量使用。

[0132] 如果在氢的存在下进行主聚合,则能够调节(降低)所得聚合物的分子量,得到熔体流动速率(MFR)大的聚合物。用于调节分子量所需的氢量因所使用的制造工艺的种类、聚合温度、压力而异,适当调节即可。

[0133] 在制造丙烯均聚物组分的工艺中,可以通过调节聚合温度、氢气量来调节MFR。此外,在制造丙烯/乙烯共聚物组分的工序中,也可以通过调节聚合温度、压力、氢气量来调节极限粘度。

[0134] 在主聚合中,烯烃的聚合温度通常为0～200℃、优选为30～100℃、更优选为50～90℃。压力(表压)通常为常压～100kgf/cm$^2$(9.8MPa)、优选为2～50kgf/cm$^2$(0.20～4.9MPa)。

[0135] 在作为丙烯系聚合物(A)的优选实施方式的丙烯/乙烯嵌段共聚物的制造中,聚合可以通过分批式、半连续式、连续式的任意方法进行。且反应装置的形状可以使用管状型、罐状型中任一形状。且聚合也可以通过改变反应条件分为两个以上的阶段进行。在该情况下,可以组合使用管状型和罐状型。

[0136] 为了得到作为丙烯系聚合物(A)的优选实施方式的丙烯/乙烯嵌段共聚物中的丙烯/乙烯共聚物部分,在后述的聚合工序2中,对乙烯/(乙烯+丙烯)的气量比进行了控制。乙烯/(乙烯+丙烯)的气量比通常为5～80摩尔%、优选为10～70摩尔%、更优选为15～60摩尔%。

[0137] 如上所述,丙烯/乙烯嵌段共聚物的癸烷不溶组分(a2)主要由丙烯均聚物组分组成。另一方面,癸烷可溶组分(a1)主要由作为橡胶状组分的乙烯/丙烯共聚物组分组成。通过例如连续实施以下两个阶段的聚合工序1和2,可以得到作为丙烯系聚合物(A)的优选实施方式的丙烯/乙烯嵌段共聚物。

[0138] (聚合工序1)

[0139] 在固体状钛催化剂组分的存在下使丙烯聚合,制造丙烯均聚物组分的工序(丙烯均聚物制造工序)。

[0140] (聚合工序2)

[0141] 在固体状钛催化剂组分的存在下,通过丙烯和乙烯的共聚来制造乙烯/丙烯共聚物组分的工序(共聚橡胶制造工序)。

[0142] 特别是更优选为在前一阶段进行聚合工序1,在后一阶段进行聚合工序2。各聚合工序1和2都可以使用两个以上的聚合罐进行。癸烷可溶组分(a1)的含量可以通过聚合工序1和聚合工序2的聚合时间(停留时间)进行调节。此外,前一阶段的聚合工序1也可以采用两级以上串联的聚合装置进行。在该情况下,各级的丙烯与氢气之比可以随着每个聚合装置的不同而异。

[0143] 本发明所用丙烯系聚合物(A)也可以含有一种以上的源自生物质的单体。构成聚合物的同一种类的单体可以仅包含源自生物质的单体,也可以包含源自生物质的单体和源自化石燃料的单体两者。源自生物质的单体是指以包括菌类、酵母、藻类和细菌类的源自植物或源自动物等的所有可再生天然原料及其残留物为原料制成的单体,作为碳含有$10^{-12}$数量级的比例的$^{14}C$同位素,按照ASTM D 6866测得的生物质碳浓度(pMC)为100(pMC)的程度。源自生物质的单体可以通过以往即已知的方法得到。从减少环境负荷的角度,本发明所用丙烯系聚合物(A)优选含有源自生物质的单体。只要聚合用催化剂、聚合温度等聚合物制造条件等同,即使原料烯烃中含有源自生物质的烯烃,含有$10^{-12}$数量级的比例的$^{14}C$同位素以外的分子结构也与源自化石燃料的单体形成的丙烯系聚合物等同。因此,性能也不变。

[0144] 此外,本发明的丙烯系聚合物(A)也可以包括源自化学回收的丙烯。构成聚合物的丙烯可以仅是源自化学回收的丙烯,也可以包含源自化学回收的丙烯、源自化石燃料的丙烯和/或源自生物质的丙烯。源自化学回收的丙烯通过以往即已知的方法得到。从减少环境负荷(主要是减少废物)的角度,本发明的丙烯系聚合物(A)优选含有源自化学回收的丙烯。即使原料单体中含有源自化学回收的单体,由于源自化学回收的单体是通过解聚、热裂解等将废塑料等聚合物降解至丙烯等单体单元的单体,以及以该单体为原料制造的单体,因此,只要聚合用催化剂、聚合工艺、聚合温度等聚合物制造条件等同,则分子结构也与源自化石燃料的单体形成的丙烯均聚物等同。因此,性能也不变。

[0145] <丙烯均聚物(B)>

[0146] 本发明所用的丙烯均聚物(B)是熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min的丙烯均聚物。

[0147] 丙烯均聚物(B)为基本上仅由丙烯聚合的聚合物即可。例如,可以使用仅由丙烯聚合的均聚物或丙烯与6摩尔%以下、优选为3摩尔%以下的其它α－烯烃共聚的结晶聚合物。其中,优选为仅由丙烯聚合的均聚物。

[0148] 丙烯均聚物(B)可以利用已知方法通过将以丙烯为主的单体聚合来制造。例如,在

含有之前已经说明的固体状钛催化剂组分(I)和有机金属化合物催化剂组分(II)的烯烃聚合用催化剂、或通常被称为齐格勒—纳塔型催化剂的三氯化钛以及烷基铝化合物的组合催化剂的存在下,将以丙烯为主的单体聚合而得到。聚合反应可以按照连续式进行,也可以按照间歇式进行。且能够例如通过仅执行之前已经说明的聚合工序1很好地制造。

[0149] 在聚合反应中,聚合温度通常为0～200℃、优选为30～100℃、更优选为50～90℃。压力(表压)通常为常压～100kgf/$cm^2$(9.8MPa)、优选为2～50kgf/$cm^2$(0.20～4.9MPa)。

[0150] 丙烯均聚物(B)的熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为10～500g/10min、优选为10～300g/10min、更优选为20～250g/10min。

[0151] 丙烯均聚物(B)可以是一种聚合物,也可以是作为整体在满足上述熔体流动速率的范围内的两种以上的丙烯均聚物的任意组合。

[0152] 本发明所用丙烯均聚物(B)也可以含有源自生物质的丙烯。构成聚合物的丙烯可以仅包含源自生物质的丙烯,也可以包含源自生物质的丙烯和源自化石燃料的丙烯两者。源自生物质的丙烯是指以包括菌类、酵母、藻类和细菌类的源自植物或源自动物等的所有可再生天然原料及其残留物为原料制成的单体,作为碳含有$10^{-12}$数量级的比例的$^{14}C$同位素,按照ASTM D 6866测得的生物质碳浓度(pMC)为100(pMC)的程度。源自生物质的丙烯可以通过以往即已知的方法得到。从减少环境负荷的角度,本发明所用丙烯均聚物(B)优选含有源自生物质的单体。只要聚合用催化剂、聚合温度等聚合物制造条件等同,即使原料丙烯中含有源自生物质的丙烯,含有$10^{-12}$数量级的比例的$^{14}C$同位素以外的分子结构也与源自化石燃料的丙烯形成的丙烯均聚物等同。因此,性能也不变。

[0153] 此外,本发明所用的丙烯均聚物(B)与上述丙烯系聚合物(A)同样,也可以包括源自化学回收的丙烯作为单体。即,构成聚合物的丙烯可以仅是源自化学回收的丙烯,或也可以包含源自化学回收的丙烯、源自化石燃料的丙烯和/或源自生物质的丙烯。

[0154] 〈乙烯/α—烯烃共聚物(C)〉

[0155] 本发明所用的乙烯/α—烯烃共聚物(C)是乙烯与碳原子数4～8的α—烯烃的无规共聚物,密度为0.850～0.880g/$cm^3$,熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、熔点峰值为110℃以上的乙烯/α—烯烃共聚物。该乙烯/α—烯烃共聚物(C)不仅有望通过与其它组分的协同效应,有助于提高成型体(i)以及具有该成型体的叠层结构体的尺寸稳定性(线膨胀系数降低),而且还有助于改善其它物性,使成型品表现出高度的物性平衡。

[0156] 作为构成乙烯/α—烯烃共聚物(C)的碳原子数4～8的α—烯烃,优选为1—丁烯、1—己烯、1—辛烯。α—烯烃可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。作为乙烯/α—烯烃共聚物(C),特别优选为乙烯—辛烯共聚物和乙烯—丁烯共聚物。

[0157] 乙烯/α—烯烃共聚物(C)的熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5～30g/10min、优选为1～25g/10min、更优选为2～20g/10min。

[0158] 只要乙烯/α—烯烃共聚物(C)的熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为0.5g/10min以上,就不易出现聚丙烯系树脂组合物的流动性降低或混炼过程中的分散不良,也不易出现抗冲击性等物性的降低和成型品表面外观变差。此外,只要熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)为30g/10min以下,则成型体(i)以及具有该成型体的叠层结构体往往具有足够的抗冲击性。

[0159] 乙烯/α—烯烃共聚物(C)的密度为0.850～0.880g/$cm^3$、优选为0.855～0.875g/$cm^3$。

[0160] 乙烯/α—烯烃共聚物(C)的熔点峰值为110℃以上,优选为110～130℃。熔点峰值是指差示扫描量热仪(DSC)求得的值。具体是可以将求取差示扫描量热仪(DSC)吸热曲线时的最大峰位置的温度作为熔点峰值(Tm)求取。通过使乙烯/α—烯烃共聚物(C)的熔点峰值满足上述高温范围,含有该组分的聚丙烯系树脂组合物制成的成型体(i)与树脂固化层(ii)叠层的本发明的叠层结构体将形成具有优异的粘接强度的制品。

[0161] 〈无机填充剂(D)〉

[0162] 作为本发明所用的无机填充剂(D),可以使用已知的无机填充剂,可以举出但不特别限定为例如滑石、碳酸钙、天然云母、合成云母、硅灰石、蒙脱石等。无机填充剂(D)可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。其中,优选为滑石。通过使用这样的无机填充剂(D),成型体(i)以及具有该成型体的叠层结构体的机械性能得到提高。

[0163] 无机填充剂(D)没有特别限定,只要是能够分散在树脂组合物中即可,其平均粒径例如为1μm～20μm、优选为大于3.0μm且在10.0μm以下,更优选为3.0μm～8.0μm、进一步优选为3.0μm～7.0μm。该平均粒径是通过激光衍射法测得的测量值。具体是指激光衍射散射法粒度分布仪等粒度分布仪求得的粒度分布积分值50％处的粒径,作为测量装置,可以举出例如Microtrac公司制MT3300EXII、堀场制作所制LA—920型等。

[0164] 无机填充剂(D)的长径比没有特别限制,但通常为3以上且小于15,优选为4～13、更优选为5～11。通常,长径比是表示填料长轴直径与厚度的比率或长边与短边的比率的值。只要该长径比在3以上,成型体的刚度和尺寸稳定性往往就不易降低;只要小于15,机械性能的均衡性就不易降低,且抗冲击强度往往也不易降低。具体而言,该长径比是通过使用电子显微镜拍摄照片,测量粉体的长轴直径与厚度,求得平均值,根据平均粒径/平均厚度之比求得的值。

[0165] 无机填充剂(D)不仅有助于成型体(i)以及具有该成型体的叠层结构体的尺寸稳定性的提高(线膨胀系数的降低),也有助于刚性和抗冲击强度等机械性能的提高。当无机填充剂(D)具有上述平均粒径(和长径比)时,由于与其它组分的协同效应,特别容易表现出不仅具有优异的尺寸稳定性且刚性和抗冲击强度也优异的高度的物性平衡,因此适用。

[0166] 作为无机填充剂(D),可以使用粒状、板状、棒状、纤维状、晶须状等任意形状的无机填充剂。此外,还可以使用作为聚合物用填料市售的无机填充剂。而且,除了通常的粉末状、粗纱状之外,还可以使用提高了处理的便利性等的短切纤维状、压缩块状、弹丸(造粒)状、颗粒状等形态的制品。其中优选为粉末状、压缩块状、颗粒状。

[0167] 无机填充剂(D)也可以是两种以上的无机填充剂的混合物。

[0168] 无机填充剂(D)的制造方法没有特别限定,可以通过各种已知方法制造。当例如滑石用作无机填充剂(D)时,可以通过将具有特定平均粒径和长径比的滑石粉碎或造粒来制造。具体有例如用冲击式粉碎装置或微磨型粉碎机将滑石原石粉碎的方,或此后用喷磨机进一步粉碎,用旋风分离器或微型分离器等进行分级调节的方法等。滑石的长径比和平均粒径可以根据粉碎装置和粉碎时间适当调节,得到根据需要进行分级使得形状得到了控制的滑石。

[0169] 作为无机填充剂(D),可以直接使用原石粉碎得到的制品,或者也可以使用至少一

部分经过了表面处理的制品。表面处理可以使用例如有机钛酸酯系偶联剂、有机硅烷偶联剂、接枝有不饱和羧酸或其酸酐的改性聚烯烃、脂肪酸、脂肪酸金属盐、脂肪酸酯等各种表面处理剂。表面处理剂可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0170] 在本发明的聚丙烯系树脂组合物中,在无损于本发明目的的范围内,可以根据需要配合成核剂、耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、耐光稳定剂、抗老化剂、抗氧化剂、脂肪酸金属盐、软化剂、分散剂、填料、着色剂、润滑剂、颜料等其它添加剂。添加剂的混合顺序任意,可以同时混合,也可以采用混合一部分组分后再混合其它组分的多步混合方法。

[0171] <聚丙烯系树脂组合物>

[0172] 本发明的聚丙烯系树脂组合物含有丙烯系聚合物(A)5~47质量份、丙烯均聚物(B)20~30质量份、乙烯/α—烯烃共聚物(C)23~30质量份、和无机填充剂(D)30~40质量份,其中,以组分(A)~(D)的合计量为100质量份。

[0173] 本发明的聚丙烯系树脂组合物优选含有丙烯系聚合物(A)7~35质量份、丙烯均聚物(B)20~30质量份、乙烯/α—烯烃共聚物(C)23~28质量份、和无机填充剂(D)32~40质量份,其中,以组分(A)~(D)的合计量为100质量份。

[0174] 本发明的聚丙烯系树脂组合物更优选含有丙烯系聚合物(A)8~28质量份、丙烯均聚物(B)23~30质量份、乙烯/α—烯烃共聚物(C)24~28质量份、和无机填充剂(D)33~38质量份,其中,以组分(A)~(D)的合计量为100质量份。

[0175] 本发明的聚丙烯系树脂组合物特别优选含有丙烯系聚合物(A)10~22质量份、丙烯均聚物(B)25~30质量份、乙烯/α—烯烃共聚物(C)24~27质量份、和无机填充剂(D)34~37质量份,其中,以组分(A)~(D)的合计量为100质量份。

[0176] 本发明的聚丙烯系树脂组合物可以通过将上述各组分(A)~(D)和根据需要的添加剂等可选组分配合来制造。各组分可以按照任意顺序依次配合,也可以同时混合。此外,也可以采用将部分组分混合后再混合其它组分的多步混合方法。具体是可以通过例如首先将作为聚丙烯系树脂组合物中的树脂组分(有机化合物组分)的组分(A)~(C)配合后,接着添加组分(D)和根据需要的添加剂等可选组分进行配合来制造。

[0177] 作为各组分的配合方法,可以举出例如使用班伯里混炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、高速双螺杆挤出机等混合装置同时或依次混合各组分或对各组分进行熔融混炼的方法。

[0178] 本发明的聚丙烯系树脂组合物的熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)通常为23g/10min以上、优选为大于23g/10min,并在50g/10min以下。通过将熔体流动速率设定在这样的范围内,能够形成成型性好的制品,能够抑制注射成型后涂层外观变差。

[0179] <成型体(i)>

[0180] 本发明的成型体(i)是由上述本发明的聚丙烯系树脂组合物得到的成型体。成型体(i)可以通过将本发明的聚丙烯系树脂组合物适当成型得到。聚丙烯系树脂组合物的成型方法没有特别限定,可以使用各种已知的作为树脂组合物成型方法的方法。作为成型体(i)的成型方法,特别优选为注射成型和压制成型。本发明的聚丙烯系树脂组合物得到的成型体(i)不仅温度变化引起的尺寸变化小、尺寸稳定性好,而且具有该成型体的叠层结构体也成为温度变化引起的尺寸变化小、尺寸稳定性好的制品。

[0181] [树脂固化层(ii)]

[0182] 本发明的树脂固化层(ii)是包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化物的层。

[0183] 本发明所用的固化性树脂(E)是具有氨基甲酸酯键的固化性树脂。作为这样的固化性树脂(E),可以不受限使用具有氨基甲酸酯键的已知固化性树脂,具体可以举出聚氨酯树脂等。具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)中,除了氨基甲酸酯键以外,还可以含有脲键、缩二脲键等。在制造包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层(ii)时,可以根据需要使用固化剂。

[0184] 作为用作具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的聚氨酯树脂,可以使用已知的聚氨酯树脂。例如,可以使用通过将多官能异氰酸酯或其衍生物与多元醇或其衍生物和/或聚酯或其衍生物反应而得的聚合物。

[0185] 作为聚氨酯树脂原料的多官能异氰酸酯或其衍生物,可以举出甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'—二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯和降冰片烷二异氰酸酯等多官能异氰酸酯,以及封端衍生物或异氰脲酸酯衍生物等。这些化合物可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0186] 作为聚氨酯树脂原料的多元醇或其衍生物,可以举出例如分子量为500～100000的聚丙二醇、聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物、端基经过酰基化处理的聚丙二醇等。这些化合物可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0187] 作为聚氨酯树脂原料的聚酯或其衍生物,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚间苯二甲酸丁二醇酯,以及这些聚酯与聚乙二醇或聚丙二醇等的反应产物等。这些化合物可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0188] 为了从多官能异氰酸酯和多元醇以及/或者聚酯得到聚氨酯树脂,可以通过例如在使两者为等摩尔或使多官能异氰酸酯过量的状态下混合并搅拌而得到。在该情况下,也可以配合聚合促进剂,例如胺类化合物等。

[0189] 本发明的树脂固化层(ii)可以通过将含有上述聚氨酯树脂原料的粘接剂、涂料等的组合物涂布在成型体(i)上并固化来制造,也可以涂布在与成型体(i)粘贴的其它构件上并固化来制造。另外,包括成型体(i)、树脂固化层(ii)和其它构件的叠层体可以通过将含有上述聚氨酯树脂原料的组合物涂布在成型体(i)上,将与成型体(i)粘贴的其它构件在上述组合物固化之前进行粘贴继而固化来制造,也可以涂布在上述成型体(i)以外的构件上,将该构件与上述成型体(i)在上述组合物固化之前进行粘贴继而固化来制造。

[0190] 本发明的树脂固化层(ii)例如可以通过形成包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的主剂和含有固化剂的辅剂混合而成的组合物形成的层继而固化而得到,也可以通过形成包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的水汽固化型组合物形成的层继而固化而得到,还可以通过形成包含作为热固性树脂的具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的层继而加热固化而得到。

[0191] 且本发明的树脂固化层(ii)优选为含有聚氨酯树脂的粘接剂的或形成氨基甲酸酯键的粘接剂的固化产物。作为粘接剂,可以举出例如常温双组分固化型粘接剂、单组分水汽固化型粘接剂、热固化型粘接剂等。这些粘接剂固化后得到的树脂固化层形成包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂层。

[0192] 作为含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂,可以使用已知的粘接剂,但优选为双组分固化型或单组分水汽固化型粘接剂以及水性或水性乳剂型粘接剂,具体可以举出含有聚氨酯树脂系、丙烯酸树脂系、聚氨酯/丙烯酸树脂系、环氧树脂系等的聚氨酯树脂的双组分固化型或单组分水汽固化型粘接剂以及水性或水性乳剂型粘接剂,或者涂布后形成氨基甲酸酯键的聚氨酯树脂系、丙烯酸树脂系、聚氨酯/丙烯酸树脂系、环氧树脂系等的粘接剂等。

[0193] 粘接剂可以将主剂(含有异氰酸酯化合物的组合物)与固化剂(包含多元醇之类的含有活性氢的化合物的组合物)并用。作为这样的主剂,可以举出异氰酸酯系、多异氰酸酯系等,作为固化剂,可以举出多元醇系、多胺系等。固化剂有时经过隐形加工后与粘接剂配合,但通常在即将涂布之前与粘接剂按照特定比例混合后使用。作为主剂,优选为异氰酸酯系和多异氰酸酯系。作为粘接剂,也可以使用市售的聚氨酯系粘接剂。

[0194] 在这样的粘接剂中,优选为包含聚氨酯预聚物和异氰酸酯衍生物的粘接剂,更优选为含有聚醚骨架的聚氨酯预聚物和脂肪族异氰酸酯衍生物的聚氨酯系粘接剂。即,包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层优选为含有聚醚骨架的聚氨酯预聚物和脂肪族异氰酸酯衍生物的聚氨酯系粘接剂固化的产物。

[0195] • 聚氨酯预聚物

[0196] 聚氨酯预聚物可以通过一个分子中具有两个以上的异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物与一个分子中具有两个以上的可与异氰酸酯基团反应的活性氢的活泼氢化合物反应而得到。

[0197] 作为聚氨酯预聚物制备中所用的多异氰酸酯化合物,可以举出六亚甲基二异氰酸酯、1,5－五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲酯二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯类,1,4－环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'－二环己基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、氢化间二甲苯二异氰酸酯、氢化对二甲苯二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯类,对苯二异氰酸酯、2,4－甲苯二异氰酸酯、2,6－甲苯二异氰酸酯、3,3'－二甲基二苯基－4,4'－二异氰酸酯、4,4'－二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯类,上述各种多异氰酸酯经碳二亚胺改性或异氰脲酸酯改性后的改性物等,这些化合物可以单独使用或两种以上混合使用。其中,从粘接力更好、固化性更好的角度,更优选使用芳香族异氰酸酯。

[0198] 作为聚氨酯预聚物制备所用的活泼氢化合物,可以使用一种或组合使用两种以上一个分子中具有两个以上醇羟基的多元醇化合物,例如聚醚多元醇、聚酯多元醇或其它多元醇,但优选使用聚醚多元醇。作为活泼氢化合物使用聚醚多元醇得到的聚氨酯预聚物具有聚醚骨架,所得粘接剂与成型体(i)的接合性能优异。作为这些多元醇化合物,优选为数均分子量100～50,000、特别优选为数均分子量300～10,000的多元醇化合物。

[0199] 作为可适用于聚氨酯预聚物制备的作为活泼氢化合物的聚醚多元醇的具体例,除了聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧乙烯氧丙烯二醇、聚氧四亚甲基二醇、聚氧六亚甲基二醇等之外,还可以举出具有两个以上的活性氢的低分子量活泼氢化合物,例如双酚A、乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6－己二醇等二元醇类,甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6－己三醇等三元醇类,在一种或两种以上氨、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺等胺类的存在下使环氧丙烷和/或环

氧乙烷开环聚合得到的无规共聚物。

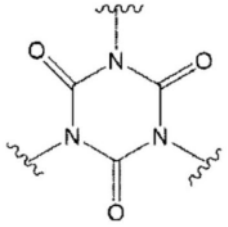
[0200] 聚氨酯预聚物可以通过按照相对于多元醇化合物所含的羟基的1摩尔,多异氰酸酯化合物中所含的异氰酸酯基团为超过1摩尔的比例,即化学当量比(NCO/OH)为超过1的比例,将多元醇化合物和多异氰酸酯化合物根据需要进行加热反应而得到。这样的聚氨酯预聚物通常在其分子两端具有异氰酸酯基团。作为聚氨酯预聚物,从可操作性、固化物的物性等角度,更优选为按照多元醇化合物中所含的羟基和多异氰酸酯化合物中所含的异氰酸酯基团的化学当量比(NCO/OH)为1.5~20的比例使多元醇化合物与多异氰酸酯化合物反应,在23℃的温度下呈液态的制品。另外,作为聚氨酯预聚物,从粘接力更好、固化性能更好的角度,优选为聚醚多元醇与芳香族多异氰酸酯化合物反应得到的聚氨酯预聚物。

[0201] •异氰酸酯衍生物

[0202] 作为异氰酸酯衍生物,可以不受特别限制地使用作为主剂起作用的异氰酸酯衍生物。例如,可以使用异氰酸酯类、二异氰酸酯类、多异氰酸酯类及其衍生物,具体可以使用上述多官能异氰酸酯或其衍生物。

[0203] 作为上述异氰酸酯衍生物,优选为具有异氰脲酸酯结构和异氰酸酯基团的化合物。作为异氰酸酯衍生物,在使用了具有异氰脲酸酯结构和异氰酸酯基团的化合物的情况下,特别是在使用了作为脂肪族异氰酸酯衍生物的具有异氰脲酸酯结构和异氰酸酯基团的化合物的情况下,将形成与成型体(i)的粘接强度高的制品而为优选。

[0204] 异氰脲酸酯结构是由以下述式(B1)表示的结构。上述脂肪族异氰酸酯衍生物每个分子中可以至少具有一个上述异氰脲酸酯结构,具有一个上述异氰脲酸酯结构的形态可以作为其优选实施方式之一举出。

[0205]  (B1)

[0206] 上述异氰酸酯衍生物每个分子中可以至少具有一个异氰酸酯基团,优选具有多个异氰酸酯基团,更优选为具有三个以上异氰酸酯基团。

[0207] 在上述异氰酸酯衍生物中,上述异氰脲酸酯结构和上述异氰酸酯基团可以直接键合或通过连接基团键合,通过连接基团键合的形态可以作为其优选实施方式之一举出。

[0208] 在上述异氰酸酯衍生物中,上述异氰脲酸酯结构和上述异氰酸酯基团可以直接键合或通过连接基团键合,通过连接基团键合的形态可以作为其优选实施方式之一举出。

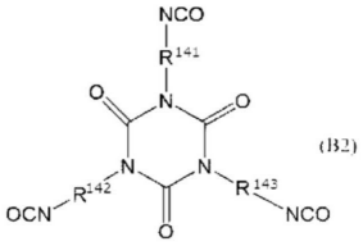
[0209] 作为上述连接基团,可以举出例如可以具有杂原子的烃基。上述烃基中,仅由碳原子和氢原子组成的烃基可以作为其优选实施方式之一举出。上述烃基具体可以举出但不特别限定为例如脂肪族烃基、芳香族烃基及其组合物。其中,优选为脂肪族烃基。

[0210] 上述脂肪族烃基可以是直链状、支链状、环状或它们的组合中的任意形态。作为上述脂肪族烃基的具体例,可以举出例如直链状或支链状脂肪族烃基。从本发明效果更优的角度,上述脂肪族烃基优选为直链状脂肪族烃基。从本发明效果更优的角度,上述脂肪族烃基优选碳数为1~20、更优选为3~10、进一步优选为4~5。从本发明效果更优的角度,上述脂肪族烃基优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚

辛基、亚壬基、亚癸基,更优选为亚丁基、亚戊基,进一步优选为亚戊基。

[0211] 作为烃基可以具有的杂原子,作为具体例可以举出但不特别限定为例如氧原子、氮原子、硫原子、卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子等)等。上述杂原子也可以与其它杂原子、碳原子或氢原子键合形成官能团。

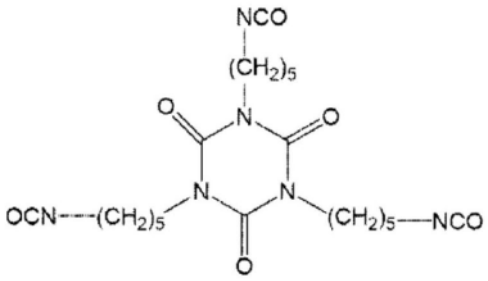
[0212] 从本发明效果更优的角度,上述异氰酸酯衍生物优选为下述式(B2)表示的化合物。

[0213] 

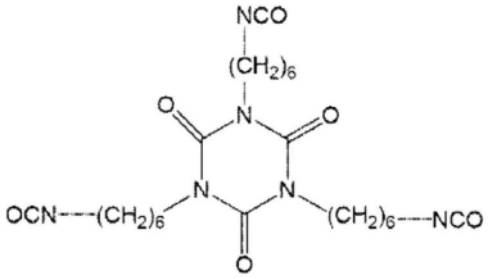
(B2)

[0214] 在式(B2)中,$R^{141}$、$R^{142}$、$R^{143}$各自独立,表示可以具有杂原子的烃基。表示为$R^{141}$等的可以具有杂原子的烃基,与上述同样。

[0215] 从本发明效果更优的角度,上述异氰酸酯衍生物优选为含有后述脂肪族多异氰酸酯的异氰脲酸酯体、更优选为含有五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(下述式(B2—1)表示的化合物)和/或六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(下述式(B2—2)表示的化合物)、进一步优选为含有五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体。

[0216] 

(B2-1)



(B2-2)

[0217] 上述异氰酸酯衍生物可以通过例如多异氰酸酯化合物构成。上述多异氰酸酯化合物没有特别限制,只要是上述连接基团键合有多个异氰酸酯基团的化合物即可。其中,优选为脂肪族多异氰酸酯(上述脂肪族烃基键合有多个异氰酸酯基团的化合物)。

[0218] 作为上述异氰酸酯衍生物,可以举出例如五亚甲基二异氰酸酯(PDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等脂肪族二异氰酸酯。可构成上述异氰酸酯化合物(B)的多异氰酸酯化合物可以是一种或两种以上的组合。

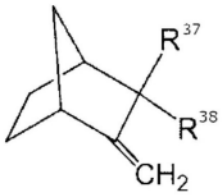
[0219] 基于本发明效果(初始粘接力和粘接耐久性)更优、因粘度低而易于添加到组合物中的理由,上述异氰酸酯衍生物优选为上述式(B2—1)表示的化合物。

[0220] 从本发明效果(特别是粘接耐久性)更优的角度,上述异氰酸酯衍生物的含量优选

为相对于本发明组合物的总量为0.10～10.0质量%、更优选为0.50～5.0质量%。

[0221] • 加合物

[0222] 含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂可以含有下述式(X)表示的化合物(式(X)中,$R^{37}$和$R^{38}$各自独立,表示烃基)和酚类化合物的加合物。该加合物在含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂中能够起到赋粘剂的功能。

[0223] 

(X)

[0224] 在式(X)中,$R^{37}$和$R^{38}$各自独立,表示烃基。

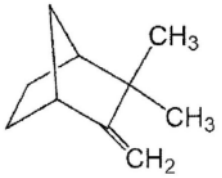
[0225] 表示为$R^{37}$和$R^{38}$的烃基没有特别限制。上述烃基可以具有杂原子。仅由碳原子和氢原子组成的化合物可以作为优选实施方式之一举出。上述烃基具体可以举出但不特别限制为例如脂肪族烃基、芳香族烃基以及它们的组合。其中,优选为脂肪族烃基。

[0226] 上述脂肪族烃基可以是直链状、支链状、环状或它们的组合中的任意形态。作为上述脂肪族烃基的具体例,可以举出例如直链状或支链状脂肪族烃基。从本发明效果更优的角度,上述脂肪族烃基优选为直链状脂肪族烃基。从本发明效果更优的角度,上述脂肪族烃基优选为碳数1～20、更优选为1～10。从本发明效果更优的角度,上述脂肪族烃基优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基,更优选为甲基。

[0227] 作为上述芳香族烃基,可以举出例如芳基、萘基等。作为上述芳基,可以举出例如苯基、甲苯基、二甲苯基等碳数6～18的芳基。

[0228] 作为烃基可以具有的杂原子,作为具体例可以举出但不特别限定为例如氧原子、氮原子、硫原子、卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子等)等。上述杂原子也可以与其它杂原子、碳原子或氢原子键合形成官能团。

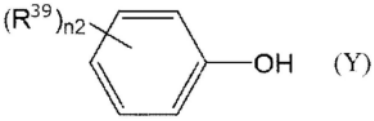
[0229] 从本发明效果更优的角度,上述式(X)所表示的化合物优选为莰烯。莰烯是一种下述式(X1)表示的化合物。

[0230] 

(X1)

[0231] 在本发明中,形成上述加合物的另一方的化合物是酚类化合物。上述酚类化合物没有特别限制,只要是苯环上键合有羟基的化合物即可。

[0232] 上述酚类化合物在每个分子中可以具有一个以上、优选为一个酚羟基(与苯环直接键合的羟基)。作为上述酚类化合物,可以举出例如下述式(Y)表示的化合物。

[0233] 

(Y)

[0234] 式(Y)中,$R^{39}$表示取代基,n2表示0或1～4。

[0235] 式(Y)中表示为$R^{39}$的取代基的实例包括烃基和羟基。

[0236] n2表示0或1～4,从本发明效果更优的角度,优选为0。

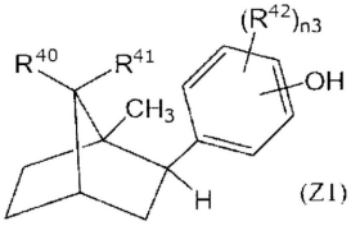
[0237] 从本发明效果更优的角度,上述酚类化合物优选为苯酚。

[0238] 从本发明效果更优、气味淡的角度,上述加合物优选为上述式(X)表示的化合物一个分子与上述酚类化合物一个分子的反应产物。

[0239] 从本发明效果更优的角度,上述加合物优选具有源于上述酚类化合物的酚羟基或苯氧基(两者均可以在苯环上还具有上述取代基)。

[0240] 需要说明的是,上述加合物只要至少含有上述反应产物即可。除了上述反应产物以外,上述加合物还可以含有反应副产物和未反应物。

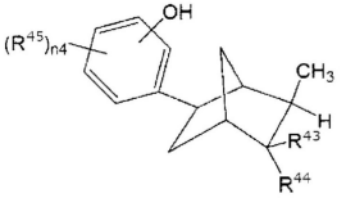
[0241] 作为上述加合物,可以举出例如下述式(Z1)~(Z3)表示的化合物。

[0242] 

(Z1)

[0243] 式(Z1)中,$R^{40}$和$R^{41}$各自独立,表示烃基,$R^{42}$表示取代基,n3表示0或1~4。

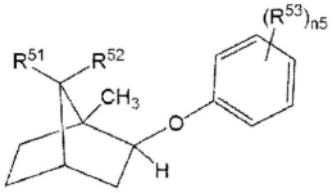
[0244] 式(Z1)中,表示为$R^{40}$和$R^{41}$的烃基与式(X)中表示为$R^{37}$和$R^{38}$的烃基同样。表示为$R^{42}$的取代基与式(Y)中表示为$R^{39}$的取代基同样。n3表示0或1~4,优选为0。

[0245] 

(Z2)

[0246] 式(Z2)中,$R^{43}$和$R^{44}$各自独立,表示烃基,$R^{45}$表示取代基,n4表示0或1~4。

[0247] 式(Z2)中,表示为$R^{43}$和$R^{44}$的烃基与式(X)中表示为$R^{37}$和$R^{38}$的烃基同样。表示为$R^{45}$的取代基与式(Y)中表示为$R^{39}$的取代基同样。n4表示0或1~4,优选为0。

[0248] 

(Z3)

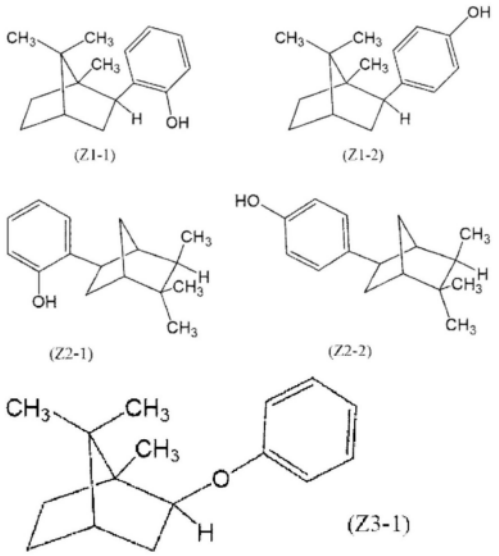
[0249] 式(Z3)中,$R^{51}$和$R^{52}$各自独立,表示烃基,$R^{53}$表示取代基,n5表示0或1~4。

[0250] 式(Z3)中,表示为$R^{51}$和$R^{52}$的烃基与式(X)中表示为$R^{37}$和$R^{38}$的烃基同样。

[0251] 表示为$R^{53}$的取代基与式(Y)中表示为$R^{39}$的取代基同样。

[0252] n5表示0或1~4,优选为0。

[0253] 从本发明效果更优、气味淡的角度,优选含有选自下述式(Z1—1)表示的化合物、式(Z1—2)表示的化合物、式(Z2—1)表示的化合物、式(Z2—2)表示的化合物、式(Z3—1)表示的化合物中的至少一种化合物。

[0254] 


[0255] 上述加合物的制造方法没有特别限制,只要是可以使上述式(X)表示的化合物与上述酚类化合物反应的方法即可。上述反应中的上述式(X)表示的化合物与上述酚类化合物的使用量没有特别限制。上述式(X)表示的化合物与上述酚类化合物反应时的上述式(X)表示的化合物与上述酚类化合物的使用量(摩尔比。(X)表示的化合物:酚类化合物)可以为例如1:0.5~2、优选为1:0.8~1.2、更优选为1:1。上述式(X)表示的化合物与上述酚类化合物可以在催化剂的存在下反应。作为上述催化剂,可以举出例如三氟化硼醚络合物。也可以使上述式(X)表示的化合物和上述酚类化合物在溶剂中反应。作为上述溶剂,可以举出例如苯、甲苯等芳香烃,环己烷等脂肪烃,四氯化碳等卤代烃。

[0256] 上述式(X)表示的化合物与上述酚类化合物反应时的反应温度可以为例如0~100℃。

[0257] 从本发明效果更优的角度,上述加合物的含量优选为相对于本发明的形成固化性树脂(E)的组合物(粘接剂)的总量为0.05~10质量%、更优选为0.1~1.0质量%。

[0258] 上述异氰酸酯衍生物的含量与上述加合物的质量比(异氰酸酯衍生物:加合物的质量比)优选为0.1:1~50:1、更优选为10:1~2:1。

[0259] 在双组分型的情况下,可以适当选择上述加合物添加到主剂或固化剂的任意方中。

[0260] 含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂可以含有上述组分以外的其它组分。在双组分型的情况下,可以适当选择其它组分添加到主剂或固化剂的任意方中。作为这样的其它组分,可以进一步含有例如填料(例如炭黑、碳酸钙)、催化剂(固化催化剂)、增塑剂、抗老化剂、抗氧化剂、硅烷偶联剂、颜料(染料)、赋粘剂、松油醇等萜烯类化合物、赋触变性剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、表面活性剂(包括流平剂)、分散剂、脱水剂、抗静电剂等各种添加剂。需要说明的是,上述可以用至少一种例如选自脂肪酸、树脂酸、氨基甲酸酯化合物和脂肪酸酯的至少一种处理剂进行表面处理。此外,在粘接剂为双组分型的情况下,可以适当选择上述可选组分添加到主剂或固化剂的任意方中。

[0261] 树脂固化层(ii)只要是含有上述具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的层即可,层的形成方法优选为但不限定为使含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂固化的方法。

[0262] 从可再生资源的利用和$CO_2$排放量削减的角度,具有上述氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)以及含有该树脂的树脂固化层(ii)优选为至少一部分使用源自生物质的原料制造。即,在本发明中,作为构成含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂的组分等形成具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)或含有该树脂的树脂固化层(ii)时所用的原料,优选使用一种以上的源自生物质的原料。其中,生物质是指"可再生的、源自生物的化石资源以外的有机资源",源自生物质的原料是指包含源自利用太阳能由生物体使水和二氧化碳进行光合作用生成的有机物的组分的原料。需要说明的是,是否是源自生物质的原料也可以通过按照ASTM D6866规定的$^{14}C$法求得的源自生物质的碳的比例来判断。

[0263] 作为源自生物质的原料,可以不受任何特殊限制地使用例如按照ASTM D6866法之B测得的生物量比率在50%以上的原料、植物比率(源自植物的组分的比例)在50%以上的原料、标识为源自化石资源以外的天然原料的市售原料等。

[0264] [叠层结构体]

[0265] 本发明的叠层结构体是上述聚丙烯系树脂组合物制成的成型体(i)上直接叠层有包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层(ii)的制品。

[0266] 本发明的聚丙烯系树脂组合物与包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)的树脂固化层(ii)的粘接力好,虽然成型体(i)和树脂固化层(ii)未借助底漆而是直接叠层,但是能够牢固接合,叠层结构体即使在通常粘接力会减弱的高温下,也高度保持了粘接力。

[0267] 在本发明中,成型体(i)、树脂固化层(ii)以及由它们叠层的本发明的叠层结构体的制造方法和形状等不受限定。且本发明的叠层结构体可以是仅由成型体(i)和树脂固化层(ii)形成的叠层结构体,也可以是进一步叠层有成型体(i)和树脂固化层(ii)以外的层的结构体,例如,可以是成型体(i)、树脂固化层(ii)和其它构件依次叠层的叠层结构体。成型体(i)、树脂固化层(ii)和其它构件叠层的叠层结构体可以通过在成型体(i)上涂布形成树脂固化层(ii)的固化性组合物,在上述组合物固化前粘贴其它构件,使组合物固化,在成型体(i)和其它构件之间形成树脂固化层(ii)的方法;以及在其它构件上涂布形成树脂固化层(ii)的固化性组合物,在上述组合物固化前粘贴成型体(i),使组合物固化,在成型体(i)和其它构件之间形成树脂固化层(ii)的方法等制造。

[0268] 在树脂固化层(ii)为含有聚氨酯树脂的粘接剂或形成氨基甲酸酯键的粘接剂固化形成的层时,树脂固化层(ii)可以通过将该粘接剂涂布在成型体(i)上并固化来制造;也可以通过在成型体(i)上涂布该粘接剂,在与其它构件粘贴的状态下使粘接剂固化来制造;还可以通过将该粘接剂涂布在与成型体(i)粘贴的其它构件上,在与其它构件粘贴的状态下使粘接剂固化来制造。另外,在成型体(i)、树脂固化层(ii)和其它构件叠层的叠层结构的制造中,可以将剥离膜等之上涂布有粘接剂的制品粘贴在成型体(i)上,并将剥离膜剥离,在成型体(i)上形成粘接剂层,在与其它构件粘贴后,使粘接剂层固化来制造树脂固化层(ii);也可以将剥离膜等之上涂布有粘接剂的制品粘贴在其它构件上,并将剥离膜剥离,在其它构件上形成粘接剂层,在与成型体(i)粘贴后,使粘接剂层固化来制造树脂固化层(ii)。在这样的树脂固化层(ii)的制造中,优选固化期间呈粘接剂与成型体(i)接合的状态,更优选为粘接剂涂布在成型体(i)上之后固化。

[0269] 且优选为本发明的叠层结构体的制造方法包括通过注射成型或压制成型使上述聚丙烯系树脂组合物成型来制造成型体(i)的工序,和使具有氨基甲酸酯键的固化性树脂

(E)或其原料接触或被涂布在上述成型体(i)上之后固化并形成树脂固化层(ii)的工序。

[0270] 更优选为包括通过注射成型或压制成型使上述聚丙烯系树脂组合物成型来制造成型体(i)的工序,和使得含有聚醚骨架的聚氨酯预聚物和脂肪族异氰酸酯衍生物的聚氨酯系粘接剂涂布在上述成型体(i)上之后固化,形成树脂固化层(ii)的工序。

[0271] 具体而言,可以举出例如在通过注射成型或压制成型将上述聚丙烯树脂组合物的成型得到的成型体(i)的表面,根据需要实施火焰处理或等离子体处理等表面处理后,直接涂布具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)或作为其原料的粘接剂等并固化,形成树脂固化层(ii)的方法。固化条件可以根据使用的固化性树脂(E)或其原料的种类、固化剂存在与否及其种类等选择,可以在例如20℃以上且低于100℃、优选为40℃以上且低于80℃的温度下进行固化。

[0272] 本发明的叠层结构体也可以具有成型体(i)和树脂固化层(ii)以外的其它构件层。作为本发明的叠层结构体的优选实施方式之一,可以举出成型体(i)、树脂固化层(ii)及其它构件层依次叠层的叠层结构体。在这样的叠层结构体中,优选为成型体(i)和其它构件层借助树脂固化层(ii)接合的形态。

[0273] 作为构成其它构件层的其它构件,没有特别限制,何种构件均可,例如可以举出ABS树脂、PVC片材、聚烯烃片材、聚烯烃片材、附带发泡层的聚烯烃片材等树脂制构件、玻璃、布料、织物、金属(铁(低碳钢)、阳离子电沉积钢片、铝等)、木材、纸等、以及它们的复合材料。在具有这些其它构件层的叠层结构体的制造中,可以采用例如在成型体(i)的表面,直接涂布构成树脂固化层(ii)的具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(E)或作为其原料的粘接剂等,在该涂布面与其它构件接触并叠合后,通过室温熟化、加热或压接等进行接合的方法等。

[0274] 这样的本发明的叠层结构体不仅尺寸稳定性优异,而且即使在接合性能容易减弱的的高温下,成型体(i)和树脂固化层(ii)也可以不借助底漆牢固接合。例如,即使在以往的接合试验中最难达到高强度的90℃程度的高温环境下也能保持高粘接强度,在90℃温度下的热剪切测试中也显示出足够的粘接强度。具体而言,按照JIS K6850:1999的90℃条件下的热剪切强度测试(拉伸速度50mm/min)中,显示出成型体(i)与树脂固化层(ii)之间的层间剪切强度通常为1.2MPa以上、优选为大于1.5MPa、更优选为大于2.0MPa、进一步优选为2.5MPa以上的优异的粘接强度。

[0275] 本发明的叠层结构体可以适用于车门装饰条、仪表板、车顶、控制台、立柱、手套箱等汽车内饰构件,保险杠、侧面保护装置、扰流板、侧面保护条、挡泥板、车门面板、后门等汽车外饰件,家电零部件、建筑材料等工业构件。特别是可以适用于后门等汽车外饰件。

[0276] 实施例

[0277] 以下将基于实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并非限定于这些实施例。

[0278] 各物性的测量和评价通过以下方法进行。

[0279] [熔体流动速率(熔体流动速率)(g/10min)]

[0280] 按照ISO1133,在测试载荷2.16kg、测试温度230℃的条件下进行了测量。

[0281] [癸烷可溶组分量($D_{sol}$)和不溶组分量($D_{insol}$)]

[0282] 将试样[组分(A)]约3g(测量精确至$10^{-4}$g单位。此外,该质量在下式中表示为$x_2$

(g))、正癸烷500ml和少量可溶于正癸烷的耐热稳定剂加入玻璃制测量容器,在氮气环境下,在用搅拌子搅拌的状态下,在2小时内升温至150℃,使试样溶解,在150℃的温度下保温2小时后,经8小时自然冷却至23℃,用磐田玻璃株式会社制25G—4规格的玻璃过滤器对所得含有析出物的液体进行了减压过滤。采集滤液100ml,将该滤液进行减压干燥,得到部分癸烷可溶组分,测量其质量,精确至$10^{-4}$g的单位(该质量在下式中表示为$x_1$(g))。使用该测量值,由下述式确定室温(即23℃)下癸烷可溶组分量($D_{sol}$)和不溶组分量($D_{insol}$)。

[0283] $D_{sol}$(质量%)=100×(500×$x_1$)/(100×$x_2$)

[0284] $D_{insol}$(质量%)=100—$D_{sol}$

[0285] [熔点峰值]

[0286] 求得差示扫描量热仪(DSC)的吸热曲线,求得最大峰位置的温度作为熔点峰值(Tm)。

[0287] 测量设备使用了Perkin Elmer Corporation制Pyris 1。将试样填入铝碗,在30℃的温度下保持1分钟后,以500℃/min的速度升温到160℃,然后在160℃的温度下保持5分钟后,以10℃/min的速度降温至-30℃,接着以10℃/min的速度从-30℃升温至160℃后得到吸热曲线,由此求得熔点峰值(Tm)。

[0288] [无机填充剂的平均粒径]

[0289] 按照JIS R1620和JIS R1622,根据由激光衍射法测得的粒度累积曲线读取的累积量的50质量%的粒径值作为平均粒径。

[0290] [无机填充剂的长径比]

[0291] 用电子显微镜拍摄照片,测量粉体的长轴直径(粒径)和厚度,求得平均值,根据平均粒径/平均厚度之比求得长径比。

[0292] [弯曲模量(MPa)]

[0293] 按照ASTM D790,在以下条件下进行了测量。

[0294] 温度:23℃

[0295] 测试片:127mm(长)×12.7mm(宽)×6.35mm(厚)

[0296] 弯曲速度:30mm/min

[0297] 跨距:100cm

[0298] [IZOD冲击强度(悬臂梁冲击强度)(J/m)]

[0299] 按照ASTM D256,在以下条件下进行了IZOD冲击强度测量。

[0300] 测试片:63.5mm(长)×12.7mm(宽)×3.2mm(厚),有缺口测试温度:-30℃

[0301] [线膨胀系数($10^{-5}$/℃)]

[0302] 按照ASTM D 696,采用TMA法(测量范围-30~80℃)进行了评价。

[0303] [无底漆时的层间粘接力测试(90℃热剪切测试)]

[0304] 按照JIS K6850:1999,使用拉伸试验机如图1示意图所示将树脂板和玻璃板作为待接合体的接合剪切测试体的树脂板侧固定,将玻璃侧装配至固定夹具,在90℃的温度下,在拉伸速度50mm/min的条件下测量剪切强度,求得四次测量值的平均值作为热剪切测试强度(MPa)。

[0305] [制造例1]丙烯/乙烯嵌段共聚物(A—1)的制备

[0306] (1)固体状钛催化剂组分的制备

[0307] 将无水氯化镁95.2g、癸烷442mL和2－乙基己醇390.6g在130℃温度下进行2小时加热反应,形成均相溶液,在该溶液中添加邻苯二甲酸酐21.3g,再于130℃温度下进行1小时搅拌混合,使邻苯二甲酸酐溶解。

[0308] 将该均相溶液冷却至室温后,在1小时内将75mL均相溶液滴加溶入保温在-20℃温度下的四氯化钛200mL中。溶入结束后,在4小时内将该混合液的温度升至110℃,当达到110℃后,添加邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)5.22g,在该温度下搅拌并保温2小时。

[0309] 结束2小时的反应后,用热过滤采集固体部分,将该固体部分重新在275mL四氯化钛中形成悬浊液,然后再于110℃温度下加热2小时。反应结束后,再次用热过滤采集固体部分,用110℃的癸烷和己烷充分清洗,直至溶液中检测不到游离的钛化合物。

[0310] 该游离钛化合物的检测通过以下方法进行了确认。用注射器将上述固体催化剂组分的上清液10mL采集并转入预先经过氮置换的100mL带歧管双排管中。接着,用氮气流将溶剂已烷干燥,再进行30分钟的真空干燥。向其中加入离子交换水40mL和(1+1)硫酸10mL,进行了30分钟搅拌。将该水溶液通过滤纸移至100mL容量瓶中,接着加入作为铁(II)离子掩蔽剂的浓$H_3PO_4$溶液1mL和作为钛的显色试剂的3％过氧化氢水溶液5mL,再将用离子交换水补足至100mL的容量瓶摇匀,20分钟后,用UV观测420nm的吸光度,清洗除去游离钛,直至观察不到其吸收。

[0311] 如上所述制备的固体状钛催化剂组分以癸烷浆料的形式进行了储存,出于研究催化剂组成的目的对其中一部分进行了干燥。这样得到的固体状钛催化剂组分的组成为钛2.3质量％、氯61质量％、镁19质量％、DIBP 12.5质量％。

[0312] (2)预聚催化剂的制造

[0313] 将上述固体状钛催化剂组分100g、三乙基铝131mL、二乙基氨基三乙氧基硅烷37.3ml、庚烷14.3L加入内容积20L的装配有搅拌装置的高压釜中,保持内部温度为15～20℃,加入丙烯1000g,在120分钟的搅拌下进行反应。聚合结束后,使固体组分沉降,进行两次除去上清液和两次用庚烷清洗的操作。将所得预聚催化剂用精制庚烷再次制成悬浊液,用庚烷进行浓度调节,使固体催化剂组分浓度为1.0g/L,得到预聚催化剂浆料。

[0314] (3)主聚合

[0315] 在内容积58L的装配有夹套的循环式管状聚合装置中,按照丙烯43kg/小时、氢气256NL/小时、上述(2)制成的预聚催化剂浆料以作为固体状钛催化剂组分计为0.49g/小时、三乙基铝4.5mL/小时、二乙基氨基三乙氧基硅烷1.8mL/小时的速度连续进料,在没有气相存在的满液状态下进行了聚合。管状聚合装置的温度为70℃,压力为3.57MPa/G。

[0316] 将所得浆料送入装配有搅拌装置的内容积100L的贝塞尔聚合设备,并进行了进一步的聚合。向聚合设备按照丙烯为45kg/小时、气相部分中的氢浓度为8.8mol％的方式供给丙烯和氢气,在聚合温度68℃、压力3.36MPa/G的条件下进行了聚合反应。

[0317] 接着,将所得浆料移入内容积2.4L移液管,将该浆料气化,进行了气固分离。然后,将聚丙烯均聚物粉末送入内容积480L的气相聚合装置,进行了乙烯/丙烯嵌段共聚。连续供给丙烯、乙烯、氢气,使气相聚合装置内的气体组成为乙烯/(乙烯+丙烯)＝0.20(摩尔比)、氢气/乙烯＝0.0031(摩尔比),在聚合温度70℃、压力1.40MPa/G的条件下进行了聚合。

[0318] 接着,将所得丙烯系嵌段共聚物在80℃温度下进行了真空干燥。这样得到的丙烯/乙烯嵌段共聚物组分(A－1)的MFR(230℃,2.16kg载荷)为80g/10min,癸烷可溶组分(丙烯/

乙烯共聚物组分)的量为7质量%、癸烷不溶组分(丙烯均聚物组分)的量为93质量%,癸烷可溶组分的极限粘度[η]为7.5dl/g。

[0319] [制造例2]丙烯均聚物(B—1)的制备

[0320] 与制造例1的(1)固体状钛催化剂组分的制备同样实施,得到固体状钛催化剂组分。

[0321] (2)预聚催化剂的制造

[0322] 将固体状钛催化剂组分100g、三乙基铝39.3mL、庚烷100L加入内容积200L的装配有搅拌装置的高压釜中,保持内部温度为15~20℃,加入丙烯600g,在60分钟的搅拌下进行反应,得到预聚催化剂浆料。

[0323] (3)主聚合

[0324] 在内容积58L的装配有夹套的循环式管状聚合装置中,按照丙烯43kg/小时、氢气177NL/小时、(2)制成的预聚催化剂浆料以作为固体状钛催化剂组分为0.58g/小时、三乙基铝3.1mL/小时、双环戊基二甲氧基硅烷3.3mL/小时的速度连续进料,在没有气相存在的满液状态下进行了聚合。管状聚合装置的温度为70℃,压力为3.53MPa/G。

[0325] 将所得浆料送入装配有搅拌装置的内容积100L的贝塞尔聚合设备,并进行了进一步的聚合。向聚合设备按照丙烯为45kg/小时、气相部分中的氢浓度为3.2mol%的方式供给丙烯和氢气,在聚合温度70℃、压力3.28MPa/G的条件下进行了聚合反应。

[0326] 接着,将所得丙烯均聚物在80℃温度下进行了真空干燥。这样得到的丙烯均聚物组分(B—1)的MFR(230℃,2.16kg载荷)为30g/10min。

[0327] [制造例3]丙烯均聚物(B—2)的制备

[0328] 首先,与制造例1的(1)固体状钛催化剂组分的制备、(2)预聚催化剂的制造同样实施,得到预聚催化剂浆料。

[0329] (3)主聚合

[0330] 在内容积1000L的装配有搅拌装置的贝塞尔聚合设备中,按照丙烯131kg/小时、预聚催化剂浆料作为过渡金属催化剂组分为0.70g/小时、三乙基铝19.6mL/小时、二乙基氨基三乙氧基硅烷4.2mL/小时的速度连续进料,并供给氢气使得气相部分中的氢浓度为为5.3mol%,在聚合温度75℃、压力为3.5MPa/G的条件下进行了聚合。

[0331] 将所得浆料送入装配有搅拌装置的内容积500L的贝塞尔聚合设备,并进行了进一步的聚合。向聚合设备按照丙烯30kg/小时、气相部分中的氢浓度为3.9mol%的方式供给丙烯和氢气,在聚合温度74.5℃、压力3.4MPa/G的条件下进行了聚合反应。

[0332] 接着,将所得浆料送入装配有搅拌装置的内容积500L的贝塞尔聚合设备,并进行了进一步的聚合。向聚合设备按照丙烯为20kg/小时、气相部分中的氢浓度为3.4mol%的方式供给丙烯和氢气,在聚合温度73℃、压力3.4MPa/G的条件下进行了聚合反应。

[0333] 接着,将所得浆料钝化、气化后,进行气固分离。将所得丙烯均聚物在80℃温度下进行了真空干燥。这样得到的丙烯均聚物组分(B—2)的MFR(230℃,2.16kg载荷)为210g/10min。

[0334] [乙烯/α—烯烃共聚物]

[0335] 作为乙烯/α—烯烃共聚物(C—1),使用了三井化学株式会社制Tafmer® A4050S(乙烯含量=80摩尔%,1—丁烯含量=20摩尔%,MFR(230℃,2.16kg载荷)=7g/10min,密

度＝0.862g/cm$^3$,熔点峰值＝低于50℃)。

[0336] 作为乙烯/α－烯烃共聚物(C－2),使用了三井化学株式会社制Tafmer® A1050S(乙烯含量＝80摩尔%,1－丁烯含量＝20摩尔%,MFR(230℃.,2.16kg载荷)＝2g/10min,密度＝0.862g/cm$^3$,熔点峰值＝低于50℃)。

[0337] 作为乙烯/α－烯烃共聚物(C－3),使用了陶氏化学有限公司制聚烯烃弹性体ENGAGE® 11547(MFR(230℃,2.16kg载荷)＝9g/10min,密度＝0.866g/cm$^3$,熔点峰值＝120℃)。

[0338] [无机填充剂]

[0339] 作为无机填充剂(D－1),使用了具有以下特性的滑石。

[0340] (D－1):滑石,平均粒径(激光衍射法)＝6.0μm,长径比(SEM测量)＝7.0

[0341] [制造例4～6]主剂(E1－1)～(E1－3)的制备

[0342] 将下述表1各组分使用搅拌装置按照该表所示组成(质量份)混合,分别制备了双组分固化型粘接剂的主剂(E1－1)～(E1－3)。

[0343] [表1]

[0344]

| | | 制造例4 | 制造例5 | 制造例6 |
|---|---|---|---|---|
| (主剂) | | E1-1 | E1-2 | E1-3 |
| 主剂组成(质量份) | 聚合物1 | 42.4 | | 42.4 |
| | 聚合物2 | | 29.9 | |
| | 环氧树脂1 | | 2.8 | |
| | 环氧树脂2 | | 11.4 | |
| | 化合物1 | 1.7 | | 1.7 |
| | 化合物2 | 1.3 | | 1.3 |
| | 化合物3 | | 4.6 | |
| | 化合物4 | | | 0.5 |
| | 炭黑 | 20.6 | 3.3 | 20.6 |
| | 碳酸钙1 | 18.3 | 7.9 | 18.3 |
| | 碳酸钙2 | | 36.8 | |
| | 增塑剂1 | 15.5 | | 15.5 |
| | 增塑剂2 | | 3.2 | |
| | 催化剂1 | 0.2 | | 0.2 |
| | 催化剂2 | | 0.1 | |
| | 合计 | 100.0 | 100.0 | 100.5 |

[0345] 上述表1中各组分的详情如下。

[0346] (主剂组分详情)

[0347] • 聚合物1:如下所述合成的聚氨酯预聚物:

[0348] 将聚氧丙烯二醇(平均分子量2000)700g、聚氧丙烯三醇(平均分子量3000)300g和4,4'－二异氰酸酯苯甲烷(分子量250)499g(此时NCO/OH＝2.0)混合,进而加入邻苯二甲酸二异壬酯500g,在氮气流中加,在80℃的温度下搅拌12小时进行反应,合成了含有异氰酸酯基团2.10％的聚氨酯预聚物(聚合物1)。

[0349] •聚合物2:主链为聚氧丙烯、链端具有甲基二甲氧基硅烷基作为可水解硅烷基的改性有机硅树脂。Kaneka MS Polymer S203(Kaneka Corporation制)

[0350] •环氧树脂1:Adeka Resin EP－4100(Adeka Corporation制)

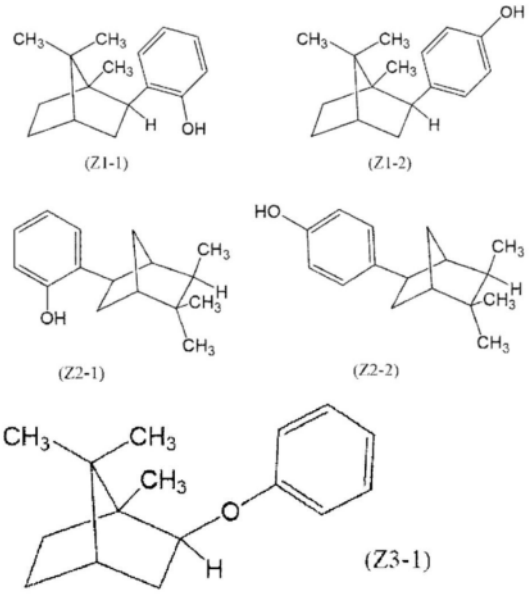
[0351] •环氧树脂2:Adeka Resin EP－4006(Adeka Corporation制)

[0352] •化合物1:六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(Takenate D－170HN,三井化学株式会社制)

[0353] •化合物2:五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体与脲基甲酸酯体的混合物(Stabio D－376N(低粘度型),三井化学株式会社制)(源自生物质的化合物:植物比率(ASTM D6866－04):67％)

[0354] •化合物3:酮亚胺型潜固化剂EPIKURE H－30(三菱化学株式会社制)

[0355] •化合物4:苽烯和苯酚的加合物(安原化学株式会社制)。作为该化合物4使用的加合物为市售品,包含选自下述式(Z1－1)表示的化合物、式(Z1－2)表示的化合物、式(Z2－1)表示的化合物、式(Z2－2)表示的化合物以及式(Z3－1)表示的化合物中的至少一种化合物。(源自生物质的化合物:生物量比率(ASTM D6866法之B):55％)

[0356] 


[0357] •炭黑:#200MP(新日化炭黑公司制)

[0358] •碳酸钙1:Super S(丸尾钙株式会社制)

[0359] •碳酸钙2:KALFAIN 200(丸尾钙株式会社制)

[0360] •增塑剂1:邻苯二甲酸二异壬酯(J－Plus公司制)

[0361] •增塑剂2:Shellsol TM(日本化学技术公司制)

[0362] •催化剂1:双吗啉基二乙基醚(San－Apro公司制)

[0363] •催化剂2:锡基催化剂NEOSTANN U－303(日东化成株式会社制)

[0364] [制造例7、8]固化剂(E2－1)、(E2－2)的制备

[0365] 将下述表2各组分使用搅拌装置按照该表所示组成(质量份)混合,分别制备了双组分固化型粘接剂的固化剂(E2—1)～(E2—2)。

[0366] [表2]

[0367]

| | | 制造例7 | 制造例8 |
|---|---|---|---|
| (固化剂) | | E2-1 | E2-2 |
| 固化剂组成(质量份) | 化合物5 | 45.9 | 9.8 |
| | 化合物6 | 5.0 | |
| | 化合物7 | 2.0 | |
| | 化合物8 | | 5.2 |
| | 化合物9 | | 2.5 |
| | 聚合物2 | | 33.0 |
| | 碳酸钙2 | 45.8 | 43.3 |
| | 离子交换水 | 1.0 | 1.0 |
| | 催化剂1 | 0.3 | |
| | 催化剂3 | | 5.2 |
| | 合计 | 100.0 | 100.0 |

[0368] 上述表2中各组分的详情如下。

[0369] (固化剂组分详情)

[0370] •化合物5:三官能聚丙烯多元醇(exenol 1030,旭硝子株式会社制)

[0371] •化合物6:聚丁二烯二醇(Poly bd R—45HT,出光兴产株式会社制,羟值:0.8mol/kg)

[0372] •化合物7:松油醇(安原化学株式会社制)(源自生物质的化合物:生物量比率(ASTM D6866法之B):95%以上)

[0373] •化合物8:3—缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷Sila—Ace S—510(智索株式会社制)

[0374] •化合物9:X—12—972F(氨基硅烷寡聚物)(信越化学工业株式会社制)

[0375] •碳酸钙2:KALFAIN 200(丸尾钙株式会社制)

[0376] •催化剂1:双吗啉基二乙基醚(San—Apro公司制)

[0377] •催化剂3:胺类催化剂TEDA—L33E(东曹株式会社制)

[0378] [实施例1～3、比较例1～3]

[0379] 测试片的制备及其表面处理

[0380] 将丙烯系聚合物(A)、丙烯均聚物(B)、乙烯/α—烯烃共聚物(C)和无机填充剂(D)各组分按照表3所示种类和配合量混合,采用双螺杆挤出机(株式会社日本制钢所制,

TEX®30α),在筒体温度180℃、螺杆转速750rpm、挤出量60kg/h的条件下挤出,得到聚丙烯系树脂组合物。所得各聚丙烯系树脂组合物的熔体流动速率(230℃,2.16kg载荷)示于表3。

[0381] 将所得各聚丙烯系树脂组合物使用长350mm、宽100mm、厚3mm的模具型腔在树脂温度为210℃、模具温度40℃的条件下注射成型得到平板,将该平板裁成100mm×50mm×3mm的形状,得到了叠层结构体制备用成型体测试片(平板)。

[0382] 另外,通过在同样的树脂温度和模具温度下的注射成型和裁切,得到了上述形状的测量用成型体测试片。使用所得各成型体测试片,按照上述测试方法,对弯曲模量、IZOD冲击强度和线膨胀系数进行了测量。结果示于表3。

[0383] 另外,将上述所得平板裁成100mm×25mm×3mm的形状,得到了测试片。对所得测试片的表面进行了表面处理(火焰处理)。表面处理采用了火焰处理装置(Arcogas公司制FTS201)。火焰处理装置可以调节燃烧气体和空气的流量。

[0384] 作为表面处理,将空气流量固定为100L/min,燃烧气体(丙烷气体)流量调节为3.7L/min,平板与火焰喷射头距离设为40mm,处理速度设为800mm/sec,制备了表面自由能为42dyn/cm(mN/m)的表面(表面处理状态:低程度处理)。并同样制备了设为距离30mm、800mm/sec时的表面自由能为52dyn/cm(mN/m)的表面(表面处理状态:中等程度处理),并同样制备了设为距离10mm、800mm/sec时的表面自由能为64dyn/cm(mN/m)的表面(表面处理状态:高程度处理)。

[0385] 粘接剂的制备

[0386] 使用表3所示种类的主剂和固化剂,在即将涂布粘接剂之前,将主剂100g、固化剂10g混合,得到了粘接剂。

[0387] 需要说明的是,粘接剂(E－1)、(E－3)为聚氨酯系粘接剂,使用该粘接剂得到的粘接剂层固化后形成包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂的树脂固化层。而(E－2)为非聚氨酯系粘接剂,使用该粘接剂得到的粘接剂层固化后形成包含具有非氨基甲酸酯键的固化性树脂的树脂固化层。

[0388] 叠层结构体的制备和评价

[0389] 在上述所得完成了表面处理的各测试片上,由上述所得粘接剂形成接合面积25mm(宽)×10mm(长)×厚5mm的粘接剂层,在借助了粘接剂层的对象侧构件上选用玻璃(7.5×25×5mm厚),在室温条件下固化,得到了聚丙烯系树脂组合物制成型体、粘接剂得到的树脂固化层和玻璃叠层的叠层结构体测试片。

[0390] 在室温下熟化3天后,对所得各叠层结构体测试片的树脂基材侧背面进行与上述同样的表面处理,并使用粘接剂(Sika Hamatite公司制WS－242)粘贴厚度1mm的阳离子电镀钢板,并在室温下再熟化3天后,按照JIS K6850:1999使用拉伸试验仪如图1所示将玻璃固定,在90℃温度下进行了热剪切强度测试(拉伸速度50mm/min)。结果示于表3。

[0391] [表3]

[0392]

| | | | | | | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | MFR (g/10min) | 熔点峰值 (℃) | (单位) | | | | | | | |
| 聚丙烯系树脂组合物的配合组成 | 组分(A) | A-1 | 80 | | 质量份 | 丙烯/乙烯嵌段共聚物 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| | 组分(B) | B-1 | 30 | | 质量份 | 丙烯均聚物(B-1) | 10 | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | | B-2 | 200 | | 质量份 | 丙烯均聚物(B-2) | 16.5 | 6.5 | 16.5 | 16.5 | 16.5 | 16.5 |
| | 组分(C) | C-1 | 7 | <50℃ | 质量份 | 乙烯/α-烯烃共聚物 | | | | 25.5 | | |
| | | C-2 | 2 | <50℃ | 质量份 | 乙烯/α-烯烃共聚物 | | | | | 25.5 | |
| | | C-3 | 9 | 120℃ | 质量份 | 乙烯/α-烯烃共聚物 | 25.5 | 25.5 | 25.5 | | | 25.5 |
| | 组分(D) | D-1 | — | | 质量份 | 滑石 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| 聚丙烯系树脂组合物的物性 | MFR(230℃，2.16kg) | | | | g/10min | | 38 | 28 | 38 | 31 | 22 | 38 |
| 成型体物性 | 弯曲模量 | | | | MPa | | 2637 | 2508 | 2637 | 2644 | 2644 | 2637 |
| | IZOD冲击强度/-30℃ | | | | J/m | | 44 | 46 | 44 | 43 | 54 | 44 |
| | 线膨胀系数(-30℃～80℃)MD和TD平均值 | | | | ×10-5/℃ | | 3.5 | 3.8 | 3.5 | 3.5 | 3.9 | 3.5 |
| 粘接剂 | 组分(E) | E-1:主剂E1-1/固化剂E2-1 | | | 具有氨基甲酸酯键的固化性树脂 | | ○ | ○ | | ○ | ○ | |
| | | E-2:主剂E1-2/固化剂E2-2 | | | 具有非氨基甲酸酯键的固化性树脂 | | | | | | | ○ |
| | | E-3:主剂E1-3/固化剂E2-1 | | | 具有氨基甲酸酯键的固化性树脂 | | | | ○ | | | |
| 层间粘接力测试(无底漆) | 90℃热剪切强度(n=4平均) | 表面处理状态 低程度处理 | | | MPa | dyn:42 | 1.64 | 2.30 | 2.11 | 1.66 | 1.48 | <1.5 |
| | | 表面处理状态 中等程度处理 | | | MPa | dyn:52 | 2.17 | 2.12 | 2.21 | 1.41 | 1.28 | <1.5 |
| | | 表面处理状态 高程度处理 | | | MPa | dyn:64 | 1.99 | 2.17 | 2.16 | 1.53 | 1.48 | <1.5 |

[0393] 由表3所示的结果可知:具备包含具有熔点峰值为110℃以上这样的高熔点的乙烯/α—烯烃共聚物的聚丙烯系树脂组合物制成的成型体的层、包含具有氨基甲酸酯键的固化性树脂(粘接剂的固化物)的树脂固化层的实施例1～3的叠层结构体不仅机械性能好,而且即使是不借助底漆(无底漆)叠层的叠层结构体,层间也形成牢固接合,即使在90℃这样的高温条件下也具有高粘接强度。

[0394] 产业上的可利用性

[0395] 本发明的叠层结构体能够很好地适用于车门装饰条、仪表板、车顶、控制台、立柱、手套箱等汽车内饰构件,保险杠、侧面保护装置、扰流板、侧面保护条、挡泥板、车门面板、后门等汽车外饰件,家电零部件、建筑材料等工业构件等用途。

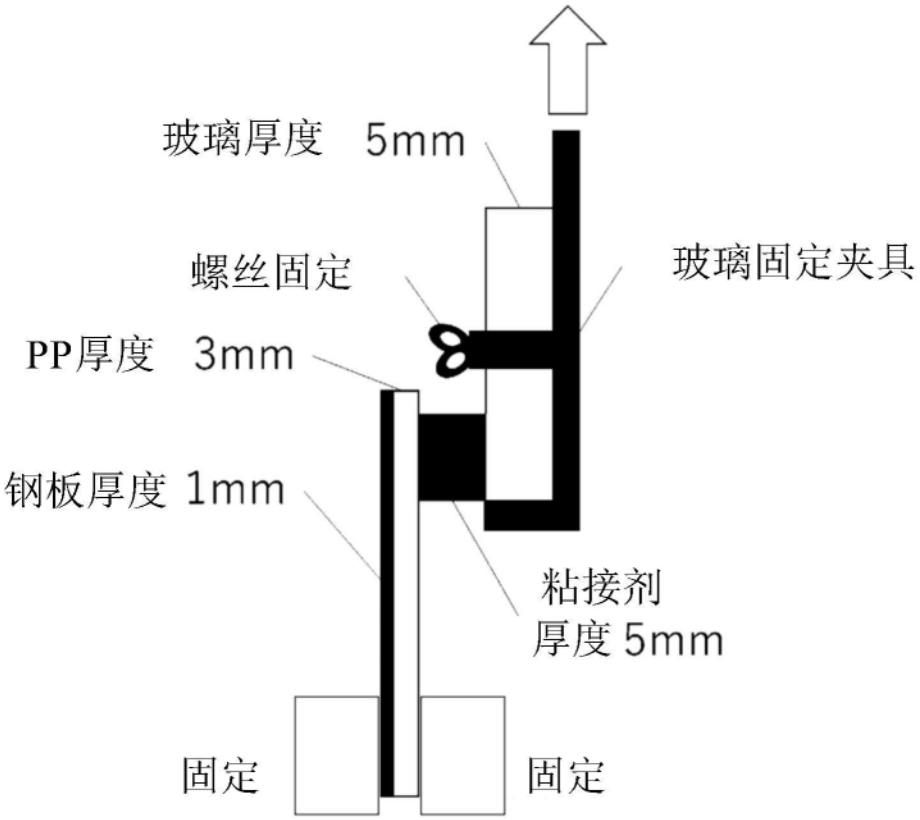



图1