



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I882998 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：109112753

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 16 日

(51) Int. Cl. : C08F8/14 (2006.01)

C08F8/46 (2006.01)

C08F8/20 (2006.01)

C09D123/26 (2006.01)

C09D11/106 (2014.01)

(30) 優先權：2019/04/17 日本

2019-078866

(71) 申請人：日商日本製紙股份有限公司 (日本) NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：神埜勝 KONO, MASARU (JP)；阿部仁美 ABE, HITOMI (JP)；矢田実 YADA, MINORU (JP)；高本直輔 KOMOTO, NAOSUKE (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 101589101A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

改質聚烯烴樹脂組合物

(57) 摘要

本發明提供一種改質聚烯烴樹脂組合物及其用途，其中上述改質聚烯烴樹脂組合物包含藉由含有醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質而成之改質聚烯烴樹脂(X)，且滿足下述(I)~(III)：

(I) 樹脂(A)係藉由具有結構(b1)之  $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質而成之樹脂，其中上述結構(b1)係由至少 1 個羧基衍生者；

(II) 樹脂(X)中之結構(b1)之殘存率超過 0% 且為 50% 以下；

(III) 相對於樹脂(A)所具有之結構(b1) 1.0 mol，組合物中之醇之含量為 1.0 ~ 5.0 mol。



I882998

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

改質聚烯烴樹脂組合物

### 【中文】

本發明提供一種改質聚烯烴樹脂組合物及其用途，其中上述改質聚烯烴樹脂組合物包含藉由含有醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質而成之改質聚烯烴樹脂(X)，且滿足下述(I)~(III)：

(I)樹脂(A)係藉由具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質而成之樹脂，其中上述結構(b1)係由至少1個羧基衍生者；

(II)樹脂(X)中之結構(b1)之殘存率超過0%且為50%以下；

(III)相對於樹脂(A)所具有之結構(b1)1.0 mol，組合物中之醇之含量為1.0~5.0 mol。

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

改質聚烯烴樹脂組合物

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種改質聚烯烴樹脂組合物，詳細而言，係關於一種改質聚烯烴樹脂組合物、其用途、及其製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 聚烯烴基材係具有廉價、輕量、易加工等多個優點之基材，作為汽車、食品包裝等各種製品之基材而廣泛使用。作為聚烯烴基材之問題，可例舉由於其表面自由能較低，故與塗料、油墨之密接性較低之方面。於將改質聚烯烴樹脂用作塗料之有效成分時，為了提昇對聚烯烴基材之塗裝性，廣泛使用酸改質聚烯烴樹脂。藉由利用酸成分使聚烯烴改質之酸改質處理，可使酸成分基接枝於聚烯烴鏈。其結果為酸改質聚烯烴樹脂表現出與塗料之良好之親和性，可保證基材-塗料間之附著性。利用馬來酸酐之酸改質處理通常藉由利用擠出機之擠出改質、或於溶液中進行之溶液改質而進行，該等均可簡便且廉價地進行。因此，酸改質聚烯烴樹脂被廣泛使用(例如專利文獻1)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開2004-114610號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 作為酸改質聚烯烴樹脂所具有之問題之一，可例舉：若將

酸改質聚烯烴樹脂之分散液(或溶液)長期靜置，則可見溶液之增黏。尤其是若於包含酸改質聚烯烴樹脂之分散液中混合含有羥基之物質或含有羥基等效物結構之物質，則分散液會顯著增黏。認為其原因在於：酸改質聚烯烴樹脂中之酸成分基與羥基反應而形成交聯結構。若分散液發生增黏，則難以進行分散液向塗料中之調配操作、或對基材之塗佈操作，不適於實際使用。至今已進行了抑制分散液增黏之嘗試，但均存在無法保證對基材之附著性、於高溫且長期之保管中無法抑制增黏等問題。

**【0005】** 本發明之目的在於提供一種包含酸改質聚烯烴樹脂之改質聚烯烴樹脂組合物，其確保對基材之良好之附著性(接著性)，並且高溫且長期之保存穩定性良好。

[解決問題之技術手段]

**【0006】** 本發明提供[1]至[15]。

[1]一種改質聚烯烴樹脂組合物，其包含藉由含有醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質而成之改質聚烯烴樹脂(X)，且滿足下述(I)～(III)：

(I)酸改質聚烯烴樹脂(A)係藉由具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質而成之樹脂，其中上述結構(b1)係由至少1個羧基衍生者；

(II)改質聚烯烴樹脂(X)中之結構(b1)之殘存率超過0%且為50%以下；

(III)相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)所具有之結構(b1)1.0 mol，組合物中之醇之含量為1.0～5.0 mol。

[2]如[1]所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中結構(b1)係式(1)：-

(C=O)-O-(C=O)-所表示之基。

[3]如[1]或[2]所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)係 $\alpha,\beta$ -不飽和聚羧酸環狀酐。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中改質聚烯烴樹脂(X)係改質氯化聚烯烴樹脂(X1)。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中酸改質聚烯烴樹脂(A)係酸改質氯化聚烯烴樹脂(A1)。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其進而包含具有羥基或羥基等效物結構之物質(D)。

[7]如[1]至[6]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中醇(B)至少包含碳原子數2~4之醇。

[8]如[1]至[7]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中醇(B)至少包含一級醇。

[9]如[1]至[8]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其進而包含有機溶劑(C)。

[10]如[1]至[9]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中酸改質聚烯烴樹脂(A)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)之含量為0.5~20重量%。

[11]如[1]至[10]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物，其中酸改質聚烯烴樹脂(A)之重量平均分子量為5,000~300,000。

[12]一種底塗劑，其包含如[1]至[11]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物。

[13]一種塗料，其包含如[1]至[11]中任一項所記載之改質聚烯烴樹

脂組合物。

[14]一種油墨，其包含如[1]至[11]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物。

[15]一種如[1]至[11]中任一項所記載之改質聚烯烴樹脂組合物之製造方法，其至少包括：

藉由具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質，獲得酸改質聚烯烴樹脂(A)，其中上述結構(b1)係由至少1個羧基衍生者；及

藉由含有醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質，獲得改質聚烯烴樹脂(X)，其中相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)所具有之結構(b1)1.0 mol，含有上述醇(B)之量為1.0~5.0 mol。

[發明之效果]

【0007】 本發明之改質聚烯烴樹脂組合物確保對聚烯烴樹脂等非極性樹脂基材之良好之附著性，並且高溫且長期之保存穩定性良好。又，本發明之改質聚烯烴樹脂組合物於含有羥基或羥基等效物結構之物質之存在下，於高溫且長期保管後亦可抑制增黏，可表現出良好之附著性、顏料分散性及色相穩定性。

【實施方式】

【0008】 改質聚烯烴樹脂組合物包含改質聚烯烴樹脂(X)。改質聚烯烴樹脂(X)係藉由醇(B)使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質所獲得之樹脂。

【0009】 [酸改質聚烯烴樹脂(A)]

酸改質聚烯烴樹脂(A)(以下有時稱為「樹脂(A)」)係藉由 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)(以下有時稱為「酸成分(b)」)使聚烯烴(a)接枝改質而

成之酸改質聚烯烴樹脂(條件(I))，其具有來自聚烯烴(a)之結構及來自酸成分(b)之結構。樹脂(A)可為1種酸改質聚烯烴樹脂，亦可為2種以上之組合。於本說明書中，酸改質聚烯烴樹脂可為酸改質氯化聚烯烴樹脂，亦可為酸改質非氯化聚烯烴樹脂。

**【0010】 (聚烯烴(a))**

聚烯烴(a)為烯烴之聚合物即可。烯烴之聚合所使用之聚合觸媒並無特別限定，但較佳為齊格勒-納塔觸媒或茂金屬觸媒。若使用茂金屬觸媒，則可獲得具有如下特徵之聚烯烴(a)，上述特徵係分子量分佈較窄，無規共聚性優異，組成分佈較窄，可共聚合之共聚單體之範圍較廣等。茂金屬觸媒可使用公知者。例如可例舉組合下述成分(1)及(2)、進而根據需要組成分(3)所獲得之觸媒。其中，茂金屬觸媒較佳為組合下述成分(1)及成分(2)、進而根據需要組成分(3)所獲得之觸媒。

成分(1)：作為至少具有1個共軛五員環配位基之週期表第4~6族之過渡金屬化合物之茂金屬錯合物。

成分(2)：離子交換性層狀矽酸鹽。

成分(3)：有機鋁化合物。

**【0011】** 作為聚烯烴(a)，例如可例舉使聚丙烯樹脂、丙烯與 $\alpha$ -烯烴(例如乙烯、丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-庚烯)共聚合所獲得之丙烯系共聚物(無規共聚物、嵌段共聚物)。較佳為使用茂金屬觸媒所獲得之丙烯系共聚物(其中較佳為無規共聚物)，更佳為使用茂金屬觸媒所獲得之聚丙烯樹脂、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物、或乙烯-丙烯-丁烯共聚物(其中較佳為無規共聚物)，進而較佳為乙烯-丙烯共聚物(其中較佳為無規共聚物)。

【0012】聚烯烴(a)之丙烯結構單元含有率較佳為60重量%以上，更佳為70重量%以上，進而較佳為80重量%以上。聚烯烴(a)之丙烯結構單元含有率可為原料之使用比率，亦可為藉由NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)分析算出之值。兩值通常一致。

【0013】聚烯烴(a)之結構可為通常之高分子化合物可採用之同排結構、雜排結構、對排結構中之任一者，較佳為同排結構之聚烯烴。使用茂金屬觸媒所獲得之聚烯烴通常具有同排結構。

【0014】聚烯烴(a)可為單獨1種聚烯烴(a)，亦可為複數種聚烯烴(a)之組合。

【0015】(酸成分(b))

藉由利用酸成分(b)使聚烯烴(a)接枝改質，可獲得酸改質聚烯烴樹脂(A)。藉由酸改質聚烯烴樹脂(A)包含來自酸成分(b)之結構，改質聚烯烴樹脂組合物可發揮更良好之附著性、溶液穩定性、顏料分散性、及色相穩定性。再者，酸成分(b)如上所述，為 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物。

【0016】 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物具有由至少1個羧基衍生之結構(b1)(以下亦稱為「結構(b1)」)。作為結構(b1)，例如可例舉胺基、磺酸基、羧基等取代基及由該等取代基衍生之結構，較佳為由2個以上羧基衍生之結構，更佳為2個以上羧基縮合而成之二價基，進而較佳為式(1)： $-(C=O)-O-(C=O)-$ 所表示之基。

【0017】作為具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物，例如可例舉：馬來酸酐、檸康酸酐、伊康酸酐、烏頭酸酐、馬來酸、檸康酸、伊康酸、烏頭酸、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙胺基乙酯、N,N-二甲胺基丙基(甲基)丙

烯醯胺、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、仲乙基雙(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與胺類之加成物、具有磺酸基之聚合性不飽和單體。其中較佳為馬來酸酐、烏頭酸酐、伊康酸酐，更佳為馬來酸酐。

**【0018】** 酸成分(b)可為選自 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物中之單獨1種化合物，亦可為2種以上之組合。作為2種以上之組合，例如可例舉：1種以上之上述 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸與1種以上之其衍生物之組合、2種以上之上述 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸之組合、2種以上之上述 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸之衍生物之組合，可為該等中之任一者。

**【0019】** (酸成分(b)之含有率(含量))

酸成分(b)之含有率(酸成分(b)之含量相對於樹脂(A)之含量之比(重量%)；接枝重量)較佳為0.5重量%以上，更佳為1.0重量%以上，進而較佳為2.0重量%以上。上限較佳為20.0重量%以下，更佳為15.0重量%以下。因此，酸成分(b)之含有率較佳為0.5~20重量%，更佳為1.0~20.0重量%，進而較佳為2.0~15.0重量%。藉此可使對基材之附著性良好。酸成分(b)之含量可使用鹼滴定法，基於依據JIS K 0070：1992之方法進行測定。

**【0020】** (樹脂(A)之製造方法)

樹脂(A)之製造方法只要為至少包括藉由酸成分(b)使聚烯烴(a)改質之方法即可，並無特別限定。例如可例舉藉由酸成分(b)使聚烯烴(a)接枝改質之方法，較佳為於自由基產生劑之存在下，使聚烯烴(a)與酸成分(b)進行自由基反應之方法。

**【0021】** (自由基產生劑)

自由基產生劑自公知之自由基產生劑中適當選擇即可，較佳為有機

過氧化物系化合物。作為有機過氧化物系化合物，例如可例舉：二第三丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、第三丁基異丙苯基過氧化物、過氧化苯甲醯、二月桂基過氧化物、異丙苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫、1,4-雙[(第三丁基過氧基)異丙基]苯、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,5,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-環己烷、過氧化環己酮、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化-2-乙基己酸第三丁酯、過氧化碳酸O,O-第三丁基-O-異丙基酯、過氧化辛酸異丙苯酯。其中較佳為二第三丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、二月桂基過氧化物。

**【0022】** 自由基產生劑可為單獨1種自由基產生劑，亦可為複數種自由基產生劑之組合。

**【0023】** 相對於聚烯烴(a)之合計(重量)，自由基產生劑之使用量較佳為0.1重量%以上，更佳為1重量%以上。藉此可保持充分之接枝效率。上限通常為100重量%以下，較佳為50重量%以下。藉此，可防止聚烯烴(a)之重量平均分子量降低。因此較佳為0.1~100重量%，更佳為1~50重量%。

**【0024】** (樹脂(A)之重量平均分子量)

樹脂(A)之重量平均分子量較佳為5,000以上，更佳為7,000以上，進而較佳為10,000以上，進而更佳為30,000以上或50,000以上。上限較佳為300,000以下，更佳為250,000以下，進而較佳為200,000以下，進而更佳為150,000以下或120,000以下。因此，樹脂(A)之重量平均分子量較佳為5,000~300,000，更佳為7,000~250,000，進而較佳為10,000~200,000，進而更佳為30,000~150,000，尤佳為50,000~150,000。藉此使改質聚烯烴樹脂

組合物分散於有機溶劑中時之溶液性狀可變得良好，且對基材之附著性可變得良好。

**【0025】** 重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析(GPC)法，由標準聚苯乙烯校準曲線求出。記述GPC之測定條件如下。

裝置：HLC-8320 GPC(東曹公司製造)

管柱：TSK-gel G-6000 H×L，G-5000 H×L，G-4000 H×L，G-3000 H×L，G-2000 H×L(東曹公司製造)

溶離液：THF(Tetrahydrofuran，四氫呋喃)

流速：1 mL/min

溫度：泵烘箱、管柱烘箱40℃

注入量：100 μL

標準物質：聚苯乙烯 EasiCal PS-1(Agilent Technology公司製造)

**【0026】** [含有醇(B)之改質成分]

(醇(B))

醇(B)係由酸改質聚烯烴樹脂(A)獲得改質聚烯烴樹脂(X)時之改質成分之一。推測若使醇(B)作用於酸改質聚烯烴樹脂(A)，則可使樹脂(A)中之結構(b1)轉化為更穩定之結構(例如於結構(b1)係式(1)所表示之基之情形時，轉化為酯)。

**【0027】** 醇較佳為碳原子數為2~4，及/或為一級醇。藉此，接枝於樹脂(A)之酸成分(b)與醇(B)之反應性提高，可抑制經時之高分子量化，其結果為可充分發揮增黏抑制效果。推測酸成分(b)與醇(B)之反應性之提高效果之原因在於：醇分子之膨鬆度變小，容易接近接枝於樹脂之酸成分(b)。作為醇，例如可例舉：乙醇、1-丙醇、1-丁醇。醇(B)可為單獨1種

醇，亦可為2種以上之組合。

【0028】醇(B)可提高改質聚烯烴樹脂組合物(較佳為包含有機溶劑之分散液之形態之情形時)之保存穩定性。推測其機制如下。使樹脂(A)分散於有機溶劑中而獲得分散液，若向所獲得之分散液中添加醇(B)，則酸成分(b)與醇(B)進行反應而形成酯結構。因此推測可阻礙分散液中之酸成分(b)彼此之相互作用而抑制樹脂成分之締合。又，推測於分散液進而包含含有羥基之物質(D)之情形時，可阻礙酸成分(b)與羥基之反應而抑制交聯結構之形成。

【0029】(醇(B)之含量)

改質聚烯烴樹脂組合物之醇(B)之含量(相對於結構(b1)1 mol之量)較佳為1.0 mol以上，更佳為1.2 mol以上，進而較佳為1.3 mol以上。上限較佳為5.0 mol以下，更佳為4.9 mol以下，進而較佳為4.5 mol以下或4.0 mol以下。因此，醇(B)之含量較佳為1.0~5.0 mol(條件(III))，更佳為1.2~4.9 mol，進而較佳為1.2~4.5 mol，進而更佳為1.3~4.0 mol。藉此可提高分散液之保存穩定性，且改質聚烯烴樹脂可於分散液中良好地分散。醇(B)之含量相當於使樹脂(A)改質時之醇添加量。因此，改質聚烯烴樹脂組合物中可包含之未反應之醇之量亦包含於上述含量中。

【0030】(除醇以外之改質成分)

作為除醇(B)以外之改質成分，例如可例舉： $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、檸康酸、富馬酸、中康酸、伊康酸、烏頭酸)、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、含有乙烯基之單體(例如苯乙烯、乙酸乙烯酯)、聚苯乙烯或聚(甲基)丙烯酸酯之末端具有聚合性之(甲基)丙烯醯基之巨單體。除醇(B)以外之改質成分可包含酸成分(b)。

**【0031】** (藉由含有醇(B)之改質成分進行之改質方法)

作為藉由含有醇(B)之改質成分使樹脂(A)改質之方法，例如可例舉同時或依次使樹脂(A)及含有醇(B)之改質成分分散或溶解於溶劑(例如有機溶劑(C))中而進行反應之方法。改質時之條件並無特別限定。

**【0032】** [結構(b1)之殘存率]

改質聚烯烴樹脂(X)中之結構(b1)之殘存率係指改質聚烯烴樹脂(X)中之結構(b1)之量相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)中之結構(b1)之量之比率。其係表示藉由含有醇(B)之改質成分改質前之結構(b1)於改質後所殘留之程度之數值。

**【0033】** 改質聚烯烴樹脂(X)中之結構(b1)之殘存率通常為50%以下(條件(II))，較佳為45%以下，更佳為40%以下，進而較佳為30%以下。殘存率之下限通常超過0%，較佳為2%以上，更佳為5%以上，進而較佳為10%以上。藉由使殘存率處於上述值之範圍內，可將改質聚烯烴樹脂之極性限於最佳範圍內，可使改質聚烯烴樹脂成分彼此或與系中之溶劑分子、其他分子之相互作用適當地進行，溶液穩定性提高。

**【0034】** 殘存率係改質聚烯烴樹脂(X)中之結構(b1)之量相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)中之結構(b1)之量之比率(%)，可根據以下之數式(1)算出。

數式(1)：

$$\text{結構(b1)之殘存率(\%)} = \text{Ac/Aa} \times 100$$

Aa：酸改質聚烯烴樹脂(A)之紅外吸收光譜中於1780  $\text{cm}^{-1}$ 附近存在之峰面積除以聚烯烴特有之於1450  $\text{cm}^{-1}$ 附近存在之峰面積所得之值

Ac：改質聚烯烴樹脂(X)之紅外吸收光譜中於1780  $\text{cm}^{-1}$ 附近存在之

峰面積除以聚烯烴特有之於 $1450\text{ cm}^{-1}$ 附近存在之峰面積所得之值

### 【0035】 [氯化]

改質聚烯烴樹脂(X)可為改質氯化聚烯烴樹脂(X1)，亦可為改質非氯化聚烯烴樹脂(X2)。藉由為改質氯化聚烯烴樹脂(X1)，可進一步提高對非極性樹脂基材之附著性、或與其他成分之相溶性，而可獲得良好之顏料分散性、色相穩定性。

### 【0036】 (氯化之方法)

改質氯化聚烯烴樹脂(X1)可於製造中之任一階段進行氯化。作為進行氯化之階段，例如可例舉：(例1)使聚烯烴(a)氯化(酸成分(b)之接枝聚合前)；(例2)使樹脂(A)氯化(酸成分(b)之接枝聚合後)；(例3)藉由醇(B)之改質後，較佳為例1及例2，更佳為例2。即，樹脂(A)較佳為酸改質氯化聚烯烴樹脂(A1)。

【0037】 氯化只要為向對象物中導入氯原子之方法即可，例如可例舉使對象物溶解於水、四氯化碳、或氯系溶劑(例如氯仿)之溶劑中後吹入氯氣之方法。吹入氯氣時，根據需要可照射紫外線，可存在自由基反應起始劑。作為自由基反應起始劑，例如可例舉：有機過氧化物系化合物(例如上述自由基產生劑之說明中所例示之有機過氧化物系化合物)、偶氮腈類(例如偶氮二異丁腈)。吹入氯氣時之壓力及溫度並無特別限制，壓力可為常壓及加壓下之任一者。溫度通常為 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。系統內之氯系溶劑通常於氯化結束後，藉由減壓等被蒸餾去除，或被置換為有機溶劑。

### 【0038】 (氯含有率(氯化度))

改質氯化聚烯烴樹脂(X1)之氯含有率並無特別限定。例如酸改質氯化聚烯烴樹脂(A1)之氯含有率較佳為10重量%以上，更佳為15重量%以

上。上限較佳為40重量%以下，更佳為30重量%以下。因此，酸改質氯化聚烯烴樹脂(A1)之氯含有率較佳為10~40重量%，更佳為15~30重量%。藉此可將改質聚烯烴樹脂組合物之極性調整為一定範圍內。其結果為於與其他樹脂成分一併用於塗料用途之情形時，與其他樹脂成分之相溶性可變得良好。又，可充分發揮對改質聚烯烴樹脂組合物之聚烯烴樹脂等非極性基材之附著性。氯含有率可基於JIS-K7229：1995而測定。樹脂(X1)及(A1)之氯含有率通常為同值。

#### 【0039】 [有機溶劑(C)]

有機溶劑(C)係除上述改質聚烯烴樹脂(X)以外，改質聚烯烴樹脂組合物中可包含之任意成分之一。藉由包含有機溶劑(C)(以下有時稱為「溶劑(C)」)，改質聚烯烴樹脂組合物可作為分散液於各種用途中更有效率地發揮本發明之效果。

【0040】 作為溶劑(C)，例如可例舉：甲苯、二甲苯等芳香族溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯溶劑；甲基乙基酮、甲基丁基酮、乙基環己烷等酮溶劑；環己烷、甲基環己烷、壬烷、癸烷等脂肪族或脂環式烴溶劑。溶劑(C)可為單獨1種上述有機溶劑，亦可為2種以上之組合(例如混合溶劑)。

【0041】 溶劑(C)之含量(相對於樹脂(A)之量)並無特別限定，較佳為10重量%~90重量%，更佳為20重量%~80重量%。

#### 【0042】 [含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)]

含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)(以下有時稱為「物質(D)」)係改質聚烯烴樹脂組合物可包含之除上述改質聚烯烴樹脂(X)以外之任意成分之一。藉由包含物質(D)，可發揮進一步提高對基材之附著性、預防樹

脂成分劣化等效果。

【0043】 作為含有羥基之物質(以下有時稱為「物質(D-1)」)，例如可例舉丙烯酸樹脂、多元醇樹脂、聚胺酯樹脂等聚烯烴(a)以外之樹脂，較佳為丙烯酸樹脂。丙烯酸樹脂較佳為單末端上具有1個羥基之丙烯酸樹脂、或單末端上具有二醇之丙烯酸樹脂，更佳為單末端上具有二醇之丙烯酸樹脂。丙烯酸樹脂之分子量較佳為1,000～200,000，更佳為3,000～100,000。丙烯酸樹脂之羥值較佳為1～200，更佳為10～100。又，作為因包含物質(D-1)所產生之效果，例如可例舉以下效果：對基材之附著性提高；及於進而塗佈表面塗劑之情形時，藉由與表面塗劑之相互作用提高附著性。

【0044】 作為含有羥基等效物結構之物質(以下有時稱為「物質(D-2)」)，例如可例舉環氧系穩定劑等包含環氧環之化合物。作為環氧系穩定劑，例如可例舉環氧當量為100至500左右、一分子中含有1個以上環氧基之環氧化合物。更詳細而言，可例舉以下化合物：

【0045】 藉由過乙酸等過酸將具有不飽和基之天然植物油環氧化而成之環氧化大豆油或環氧化亞麻籽油；將油酸、妥爾油脂肪酸、大豆油脂肪酸等不飽和脂肪酸環氧化而成之環氧化脂肪酸酯類；環氧化四氫鄰苯二甲酸酯所代表之環氧化脂環式化合物；使雙酚A或多元醇與表氯醇進行縮合而成之例如雙酚A縮水甘油醚、乙二醇縮水甘油醚、丙二醇縮水甘油醚、甘油聚縮水甘油醚、山梨醇聚縮水甘油醚；丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、硬脂基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、第二丁基苯基縮水甘油醚、第三丁基苯基縮水甘油醚、苯酚聚環氧乙烷縮水甘油醚等所代表之單環氧化合物類。

又，亦可為不包含環氧環之穩定劑，例如可例舉：用作聚氯乙烯樹脂之穩定劑之硬脂酸鈣、硬脂酸鉛等金屬皂類；二丁基二月桂酸錫、二丁基馬來酸鹽等有機金屬化合物類；鋁碳酸鎂類化合物。

【0046】藉由包含物質(D-2)，可捕捉將聚烯烴樹脂成分氯化時所產生之氯化氫而防止樹脂成分之劣化。

【0047】物質(D)之含量(相對於樹脂(A)之量)較佳為1重量%以上，更佳為10重量%以上，進而較佳為30重量%以上。上限較佳為300重量%以下，更佳為200重量%以下，進而較佳為100重量%以下。因此，物質(D)之含量較佳為1~300重量%，更佳為10~200重量%，進而較佳為30~100重量%。藉此可提高與基材、表面塗層之相互作用，而可確保充分之附著性。又，於改質聚烯烴樹脂組合物包含溶劑(C)之情形時，物質(D)可於樹脂溶液中良好地分散。

【0048】物質(D)可為選自上述物質(D-1)及(D-2)中之單獨1種，亦可為2種以上之組合，較佳為分別包含至少1種物質(D-1)及(D-2)。

#### 【0049】 [樹脂(X)之含量]

改質聚烯烴樹脂組合物中之改質聚烯烴樹脂(X)之含量(固形物成分)根據改質聚烯烴樹脂組合物之用途適當設定即可，較佳為10重量%以上，更佳為20重量%以上。藉此進一步提高對各種基材之附著性。上限可為100重量%，較佳為90重量%以下，更佳為80重量%以下。

#### 【0050】 [任意成分]

改質聚烯烴樹脂組合物至少包含上述改質聚烯烴樹脂(X)，如上所述，可進而包含有機溶劑(C)、物質(D)。進而，根據需要亦可包含任意成分。作為任意成分，例如可例舉：穩定劑、改質聚烯烴樹脂(X)以外之樹

脂(例如聚烯烴(a)、氯化聚烯烴樹脂、聚烯烴(a)及物質(D)以外之樹脂(例如醇酸樹脂、聚丙烯酸多元醇、聚酯樹脂、聚酯多元醇、聚醚樹脂、聚醚多元醇、聚胺酯樹脂))、未反應之改質成分(例如酸成分(b)、醇(B)、醇(B)以外之改質成分)、顏料、添加劑(例如紫外線吸收劑、抗氧化劑、顏料沈澱防止劑)。

#### 【0051】 [分散液]

改質聚烯烴樹脂組合物之形態並無特別限定。例如可例舉：分散液、溶液、固體，較佳為分散液。作為改質聚烯烴樹脂組合物之分散液可將構成組合物之各成分加溫攪拌而獲得。

#### 【0052】 [改質聚烯烴樹脂組合物之用途]

由於改質聚烯烴樹脂組合物之附著性優異，即便長期保管，溶液性狀亦可保持良好，故可較好地利用於例如黏合劑(例如塗料用黏合劑、油墨用黏合劑)、底塗劑、塗料、油墨、接著劑等中。包含改質聚烯烴樹脂組合物之黏合劑、底塗劑、塗料、及油墨可根據需要包含改質聚烯烴樹脂組合物以外之成分(例如抗氧化劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、顏料、染料、無機填充劑等所謂添加劑)。

#### 【0053】 [改質聚烯烴樹脂組合物之製造方法]

上述改質聚烯烴樹脂組合物可藉由如下方法製造，該方法至少包括：

藉由具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質，獲得酸改質聚烯烴樹脂(A)，其中上述結構(b1)係由至少1個羧基衍生者；及

藉由含有醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質，獲得改質

聚烯烴樹脂(X)，其中相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)所具有之結構(b1)1.0 mol，含有上述醇(B)之量為1.0~5.0 mol。

各原料、改質等之實施條件如前段所說明者。

**【0054】** 上述製造方法可包括添加根據需要向組合物中添加之有機溶劑(C)、物質(D)、其他成分。該等成分之添加時間並無特別限定，可為於藉由酸成分(b)進行之改質時添加、於藉由醇(B)進行之改質時添加、及向改質聚烯烴樹脂(X)中添加中之任一者。有機溶劑(C)較佳為於藉由醇(B)進行之改質時，添加至酸改質聚烯烴樹脂(A)中，更佳為將酸改質聚烯烴樹脂(A)添加至有機溶劑(C)中使其溶解或分散，其後添加醇(B)。物質(D-1)較佳為於藉由醇(B)進行之改質時，添加至酸改質聚烯烴樹脂(A)中，更佳為與醇(B)同時添加或繼醇(B)之添加後進行添加。物質(D-2)較佳為於改質聚烯烴樹脂(X)之製造過程中進行添加，更佳為於酸改質後或根據需要所進行之氯化後進行添加。

#### 實施例

**【0055】** 以下，藉由實施例更詳細地說明本發明。以下之實施例係用以較好地說明本發明者，並不限定本發明。將製造例、實施例及比較例之物性值等之測定及評價方法示於以下(無記載之情形時，按照上述方法)。又，「份」只要無特別說明，則為重量換算。

**【0056】** [重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)]

藉由GPC根據下述條件對製造例中製造之樹脂進行測定。

裝置：HLC-8320GPC(東曹公司製造)

管柱：TSK-gel G-6000 H×L，G-5000 H×L，G-4000 H×L，G-3000 H×L，G-2000 H×L(東曹公司製造)

溶離液：THF

流速：1 mL/min

溫度：泵烘箱、管柱烘箱40°C

注入量：100  $\mu$ L

標準物質：聚苯乙烯 EasiCal PS-1(Agilent Technology公司製造)

**【0057】** [酸成分(b1)之含有率(%)]

使用鹼滴定法，藉由依據JIS K 0070：1992之方法進行測定。

**【0058】** [氮含有率(重量%)]

藉由依據JIS-K7229：1995之方法進行測定。

**【0059】** [剛製備後之分散液之穩定性之評價]

對於實施例及比較例中製備之樹脂成分之固形物成分50%之分散液，對剛製備後之溶液性狀進行目視評價，分類為以下之A~D。若為A~C，則可判斷實用上不存在問題。

A：未確認到溶液之增黏、分離，色調透明。

B：未見溶液之增黏、分離，但溶液稍渾濁。

C：未見溶液之分離，但溶液明顯渾濁。

D：溶液分離為兩層、較大程度地增黏、或者目視可觀察到凝聚物。

**【0060】** [式：-(C=O)-O-(C=O)-所表示之結構之殘存率]

測定各製造例中所獲得之酸改質聚烯烴之紅外吸收光譜，將於1780  $\text{cm}^{-1}$ 附近存在之波峰設為該結構特有之波峰，將除以於1450  $\text{cm}^{-1}$ 附近存在之聚烯烴特有之峰面積所得之值設為Aa。繼而，測定各實施例中所獲得之分散液(添加醇(B)1小時後)之紅外線吸收光譜，之後藉由與Aa同樣之操作求出值Ac。將值Aa及Ac代入以下之數式(1)中，求出該結構之殘存

率。

數式(1)：

$$\text{殘存率} = A_c/A_a \times 100(\%)$$

**【0061】 [分散液之儲藏穩定性之評價]**

將於剛製備後之分散液之穩定性之評價試驗中判定為A~C之分散液提供給本試驗。將實施例及比較例中製備之樹脂成分之固形物成分50%之分散液於40℃下保存1個月後，同樣地目視觀察溶液性狀。若為A~C評價，則可判斷實用上不存在問題。

A：未確認到溶液之增黏、分離，為與剛製備後同樣之概觀。

B：未見溶液之增黏、分離，但與剛製備後相比稍有增黏。

C：未見溶液之分離，但與剛製備後相比明顯增黏。

D：溶液分離為兩層、較大程度地增黏、或者目視可觀察到凝聚物。

將本試驗中判定為實用上不存在問題之分散液提供給附著性試驗。

**【0062】 [試片之製作]**

藉由異丙醇對超高剛性聚丙烯板之表面進行脫脂，以乾燥塗膜成為10~15 μm之方式噴塗樹脂成分之分散液，於樹脂成分之熔點+15℃下預熱5分鐘。繼而，噴塗包含樹脂成分之1K基底(1K coating for base coat，底塗層之1K塗佈)，靜置10分鐘後，塗裝2K透明漆(2K coating for base coat，底塗層之2K塗佈)。此後，於樹脂成分之熔點+15℃下進行30分鐘之烘烤處理，從而製作試片。使用該試片進行以下之附著性試驗。

**【0063】 [附著性試驗]**

於試片之塗膜上以1 mm之間距縱橫地刻入到達基體之線狀刻紋，製作100個區塊(棋盤格)，使透明膠帶密接於其上，沿180°方向剝離。對相

同之100個區塊進行10次使透明膠帶密接而剝離之操作，以如下所示之基準評價附著性(接著性)。若剝離之塗膜之區塊為50個以下(即A~C評價)，則可判斷實用上不存在問題。

A：塗膜無剝離。

B：剝離之塗膜之區塊為1個以上10個以下。

C：剝離之塗膜之區塊多於10個且為50個以下。

D：剝離之塗膜之區塊多於50個。

**【0064】** [顏料之分散及顏料調配塗料之製備]：

將實施例及比較例中製備之樹脂成分之固形物成分為50%之分散液40份、顏料20份、二甲苯10份、乙酸丁酯10份及與樹脂成分相同體積之玻璃珠添加至批次式SG(Sand Grind，砂磨)磨機中，分散4小時(60 mm動葉輪，2000 rpm)。進而調配丙烯酸樹脂20份，利用分散機加以攪拌而製備顏料調配塗料(藍、黃、紅、白)。將所使用之樹脂成分及顏料之明細示於表3中。再者，顏料及丙烯酸樹脂之詳細如下所述。

藍色顏料：fastogen(註冊商標)Blue 5480(大日本油墨公司製造)

黃色顏料：HOSTAPERM YELLOW H3g(Clariant公司製造)

紅色顏料：Irgazin(註冊商標)DPP Red BO(Ciba Specialty公司製造)

白色顏料：氧化鈦R-820(石原產業公司製造)

丙烯酸樹脂：Dianal(註冊商標)BR-116(三菱麗陽公司製造)

**【0065】** 藉由下述方法對所製備之顏料調配塗料(藍、黃、紅、白)進行顏料分散性、色相穩定性之評價。

**【0066】** [顏料調配塗料之顏料分散性]：

將所獲得之塗料於室溫下保存3天後，對顏料之分離狀態進行目視觀

察。又，依據JISK-5600-2-5分散度試驗，使用細度測定計藉由下述評價基準評價顏料分散性。若顏料成分分散而未達10  $\mu\text{m}$ (即若為A~C評價)，則可判斷實用上不存在問題。

A：於塗料中顏料均勻地分散，色調與剛製備後相比無變化。

B：於塗料中顏料均勻地分散，但若振盪塗料則於塗料中確認到存在影(霧影)。

C：細度測定計測得顏料成分未達10  $\mu\text{m}$ 而分散。

D：細度測定計測得顏料成分為10  $\mu\text{m}$ 以上。

**【0067】** [顏料調配塗料之色相穩定性]：

將顏料調配塗料於室溫下保存3天後，利用8密耳之刮刀將其塗佈於鍍錫鐵皮板上，於60 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥3分鐘。藉由數位測色色差機(Suga Test Instruments公司製造)對乾燥物進行測色。由該值及保存前初始值求出 $\Delta E$ 。若 $\Delta E$ 之值為10以下(即為A~C評價)，則可判斷實用上不存在問題。

A： $\Delta E$ 之值為0.5以下。

B： $\Delta E$ 之值大於0.5且為2以下。

C： $\Delta E$ 之值大於2且為10以下。

D： $\Delta E$ 之值大於10。

**【0068】** (製造例1：酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)之製造)

將以茂金屬觸媒作為聚合觸媒所製造之作為聚烯烴(a)之丙烯系無規共聚物(丙烯結構單元之含有率：96重量%，乙烯結構單元之含有率：4重量%)100份、及作為 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸環狀酐之馬來酸酐10份、作為自由基產生劑之二第三丁基過氧化物2份均勻地混合，供給至雙軸擠出機(L/D=60，直徑=15 mm，第1~第14機筒)。

【0069】 於滯留時間10分鐘、轉速200 rpm、機筒溫度為100°C (第1、2機筒)、200°C (第3~8機筒)、90°C (第9、10機筒)、110°C (第11~14機筒)之條件下進行反應。此後進行減壓處理，去除未反應之馬來酸酐，獲得經馬來酸酐改質而成之酸改質聚烯烴(乙烯-丙烯)樹脂。

【0070】 將該酸改質聚烯烴樹脂100份投入經玻璃襯裡之反應釜中。添加氯仿，於2 kgf/cm<sup>2</sup>之壓力、溫度110°C下將樹脂充分溶解後，添加作為自由基產生劑之偶氮二異丁腈2份，將上述釜內壓力控制為2 kgf/cm<sup>2</sup>並吹入氯氣，進行氯化。

【0071】 反應結束後，添加作為含有羥基或羧基等效物結構之物質(D)(穩定劑)之環氧化合物(Epocizer W-100EL，大日本油墨化學工業公司製造)6份，供給至於螺旋軸部具備脫溶劑用抽吸部之帶排氣孔之擠出機，進行脫溶劑、固形化，獲得酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)。所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)之重量平均分子量為50,000，馬來酸酐之含有率為5重量%，氯含有率為20重量%。

【0072】 (製造例2：酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-2)之製造)

將以茂金屬觸媒作為聚合觸媒所製造之作為聚烯烴(a)之丙烯系無規共聚物(丙烯結構單元之含有率：96重量%，乙烯結構單元之含有率：4重量%)100份、及作為 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸環狀酐之馬來酸酐15份、作為自由基產生劑之二第三丁基過氧化物2份均勻地混合，供給至雙軸擠出機(L/D=60，直徑=15 mm，第1~第14機筒)。

【0073】 於滯留時間10分鐘、轉速200 rpm、機筒溫度為100°C (第1、2機筒)、200°C (第3~8機筒)、90°C (第9、10機筒)、110°C (第11~14機筒)之條件下進行反應。此後進行減壓處理，去除未反應之馬來酸酐，

獲得經馬來酸酐改質而成之酸改質聚烯烴(乙烯-丙烯)樹脂。

【0074】 將該酸改質聚烯烴樹脂100份投入經玻璃襯裡之反應釜中。添加氯仿，於 $2\text{ kgf/cm}^2$ 之壓力、溫度 $110^\circ\text{C}$ 下將樹脂充分溶解後，添加作為自由基產生劑之偶氮二異丁腈2份，將上述釜內壓力控制為 $2\text{ kgf/cm}^2$ 並吹入氯氣，進行氯化。

【0075】 反應結束後，添加作為含有羥基或羧基等效物結構之物質(D)(穩定劑)之環氧化合物(Epocizer W-100EL，大日本油墨化學工業公司製造)6份，供給至於螺旋軸部具備脫溶劑用抽吸部之帶排氣孔之擠出機，進行脫溶劑、固形化，獲得酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-2)。所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-2)之重量平均分子量為10,000，馬來酸酐之含有率為10重量%，氯含有率為10重量%。

【0076】 (製造例3：酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-3)之製造)

將以茂金屬觸媒作為聚合觸媒所製造之作為聚烯烴(a)之丙烯系無規共聚物(丙烯結構單元之含有率：96重量%，乙烯結構單元之含有率：4重量%)100份、及作為 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸環狀酐之馬來酸酐3份、作為自由基產生劑之二第三丁基過氧化物2份均勻地混合，供給至雙軸擠出機(L/D=60，直徑=15 mm，第1～第14機筒)。

【0077】 於滯留時間10分鐘、轉速200 rpm、機筒溫度為 $100^\circ\text{C}$ (第1、2機筒)、 $200^\circ\text{C}$ (第3～8機筒)、 $90^\circ\text{C}$ (第9、10機筒)、 $110^\circ\text{C}$ (第11～14機筒)之條件下進行反應。此後進行減壓處理，去除未反應之馬來酸酐，獲得經馬來酸酐改質而成之酸改質聚烯烴(乙烯-丙烯)樹脂。

【0078】 將該酸改質聚烯烴樹脂100份投入經玻璃襯裡之反應釜中。添加氯仿，於 $2\text{ kgf/cm}^2$ 之壓力、溫度 $110^\circ\text{C}$ 下將樹脂充分溶解後，添

加作為自由基產生劑之偶氮二異丁腈2份，將上述釜內壓力控制為2 kgf/cm<sup>2</sup>並吹入氯氣，進行氯化。

【0079】反應結束後，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)(穩定劑)之環氧化合物(Epocizer W-100EL，大日本油墨化學工業公司製造)6份，供給至於螺旋軸部具備脫溶劑用抽吸部之帶排氣孔之擠出機，進行脫溶劑、固形化，獲得酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-3)。所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-3)之重量平均分子量為200,000，馬來酸酐之含有率為1重量%，氯含有率為30重量%。

【0080】(製造例4：酸改質聚烯烴樹脂(A-4)之製造)

將以茂金屬觸媒作為聚合觸媒所製造之作為聚烯烴(a)之丙烯系無規共聚物(丙烯結構單元之含有率：96重量%，乙烯結構單元之含有率：4重量%)100份、及作為 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸環狀酐之馬來酸酐10份、作為自由基產生劑之二第三丁基過氧化物2份均勻地混合，供給至雙軸擠出機(L/D=60，直徑=15 mm，第1～第14機筒)。

【0081】於滯留時間10分鐘、轉速200 rpm、機筒溫度為100℃(第1、2機筒)、200℃(第3～8機筒)、90℃(第9、10機筒)、110℃(第11～14機筒)之條件下進行反應。此後進行減壓處理，去除未反應之馬來酸酐，獲得經馬來酸酐改質而成之酸改質聚烯烴(乙烯-丙烯)樹脂。

【0082】反應結束後，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)(穩定劑)之環氧化合物(Epocizer W-100EL，大日本油墨化學工業公司製造)6份，供給至於螺旋軸部具備脫溶劑用抽吸部之帶排氣孔之擠出機，進行脫溶劑、固形化，獲得酸改質聚烯烴樹脂(A-4)。所獲得之酸改質聚烯烴樹脂(A-4)之重量平均分子量為50,000，馬來酸酐之含有率為5重量

%。

**【0083】 (製造例5：氯化聚烯烴樹脂(A-5)之製造)**

將以茂金屬觸媒作為聚合觸媒所製造之作為聚烯烴(a)之丙烯系無規共聚物(丙烯結構單元之含有率：96重量%，乙烯結構單元之含有率：4重量%)100份、及作為自由基產生劑之二第三丁基過氧化物2份均勻地混合，供給至雙軸擠出機(L/D=60，直徑=15 mm，第1～第14機筒)。

**【0084】** 於滯留時間10分鐘、轉速200 rpm、機筒溫度為100℃(第1、2機筒)、200℃(第3～8機筒)、90℃(第9、10機筒)、110℃(第11～14機筒)之條件下進行反應，獲得聚烯烴(乙烯-丙烯)樹脂。

**【0085】** 將該聚烯烴樹脂投入經玻璃襯裡之反應釜。添加氯仿，於2 kgf/cm<sup>2</sup>之壓力、溫度110℃下將樹脂充分溶解後，添加作為自由基產生劑之偶氮二異丁腈2份，將上述釜內壓力控制為2 kgf/cm<sup>2</sup>並吹入氯氣，進行氯化。

**【0086】** 反應結束後，添加作為含有羥基或羧基等效物結構之物質(D)(穩定劑)之環氧化合物(Epocizer W-100EL，大日本油墨化學工業公司製造)6份，供給至於螺旋軸部具備脫溶劑用抽吸部之帶排氣孔之擠出機，進行脫溶劑、固形化，獲得作為氯化聚丙烯樹脂之氯化聚烯烴樹脂(A-5)。所獲得之氯化聚烯烴樹脂(A-5)之重量平均分子量為50,000，氯含有率為20重量%。

**【0087】 (製造例6：聚烯烴樹脂(A-6)之製造)**

將以茂金屬觸媒作為聚合觸媒所製造之作為聚烯烴(a)之丙烯系無規共聚物(丙烯結構單元之含有率：96重量%，乙烯結構單元之含有率：4重量%)100份、及作為自由基產生劑之二第三丁基過氧化物2份均勻地混

合，供給至雙軸擠出機(L/D=60，直徑=15 mm，第1~第14機筒)。

【0088】於滯留時間10分鐘、轉速200 rpm、機筒溫度為100°C(第1、2機筒)、200°C(第3~8機筒)、90°C(第9、10機筒)、110°C(第11~14機筒)之條件下進行反應，獲得聚烯烴(乙烯-丙烯)樹脂。

【0089】反應結束後，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)(穩定劑)之環氧化合物(Epocizer W-100EL，大日本油墨化學工業公司製造)6份，供給至於螺旋軸部具備脫溶劑用抽吸部之帶排氣孔之擠出機，進行脫溶劑、固形化，獲得聚烯烴樹脂(A-6)。所獲得之聚烯烴樹脂(A-6)之重量平均分子量為50,000。

【0090】 [表1]

表1 酸改質聚烯烴樹脂(A)

編號	重量平均分子量	酸成分之含量	氯化度
A-1	50,000	5重量%	20重量%
A-2	10,000	10重量%	10重量%
A-3	200,000	1重量%	30重量%
A-4	50,000	5重量%	-
A-5	50,000	-	20重量%
A-6	50,000	-	-

【0091】 (實施例1：樹脂成分(X-1)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之1-丁醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500， $\eta_{inh}$ 值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-1)之分散液。

【0092】 (實施例2：樹脂成分(X-2)之分散液之製造)

將製造例2中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-2)40份溶解於作為有機溶劑(C)之乙酸丁酯38份中，添加作為醇(B)之1-丙醇12份，添加作為

物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-2)之分散液。

**【0093】 (實施例3：樹脂成分(X-3)之分散液之製造)**

將製造例3中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-3)40份溶解於作為有機溶劑(C)之二甲苯49.6份中，添加作為醇(B)之乙醇0.4份，添加作為物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-3)之分散液。

**【0094】 (實施例4：樹脂成分(X-4)之分散液之製造)**

將製造例4中所獲得之酸改質聚烯烴樹脂(A-4)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之1-丁醇2份，添加作為物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-4)之分散液。

**【0095】 (比較例1：樹脂成分(X-5)之分散液之製造)**

將製造例5中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-5)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之1-丁醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-5)之分散液。

**【0096】 (比較例2：樹脂成分(X-6)之分散液之製造)**

使製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份分散於作為

溶劑(C')之水48份中後，添加作為醇(B)之1-丁醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-6)之分散液。

**【0097】** (比較例3：樹脂成分(X-7)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯50份中，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-7)之分散液。

**【0098】** (比較例4：樹脂成分(X-8)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之2-丁醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-8)之分散液。

**【0099】** (比較例5：樹脂成分(X-9)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之1-戊醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-9)之分散液。

**【0100】** (比較例6：樹脂成分(X-10)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之甲醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-10)之分散液。

**【0101】** (比較例7：樹脂成分(X-11)之分散液之製造)

將製造例6中所獲得之聚烯烴樹脂(A-6)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯48份中，添加作為醇(B)之1-丁醇2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-11)之分散液。

**【0102】** (比較例8：樹脂成分(X-12)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯49.8份中，添加作為醇(B)之1-丁醇0.2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-12)之分散液。

**【0103】** (比較例9：樹脂成分(X-13)之分散液之製造)

將製造例1中所獲得之酸改質氯化聚烯烴樹脂(A-1)40份溶解於作為有機溶劑(C)之甲苯43.8份中，添加作為醇(B)之1-丁醇6.2份，添加作為含有羥基或羥基等效物結構之物質(D)之丙烯酸樹脂(ACTFLOW(註冊商標)UT-1001，綜研化學製造，分子量3500，羥值 $57\pm 2$ )10份，進行加溫攪拌，獲得固形物成分為50重量%之樹脂成分(X-13)之分散液。

## 【0104】 [表2]

表2.實施例及比較例之組合物

編號	樹脂(A)	溶劑(C)	醇(B)	樹脂(A)中之物質(D-2)之含量	A/C/B/D-1之調配比(重量比)	相對於-(C=O)-O-(C=O)-1 mol之醇(B)之添加量(mol)	-(C=O)-O-(C=O)-之殘存率
實施例1	A-1	甲苯	1-丁醇	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	20%
實施例2	A-2	乙酸丁酯	1-丙醇	5.7重量%	40/38/12/10	4.9	5%
實施例3	A-3	二甲苯	乙醇	5.7重量%	40/49.6/0.4/10	2.1	15%
實施例4	A-4	甲苯	1-丁醇	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	50%
比較例1	A-5	甲苯	1-丁醇	5.7重量%	40/48/2/10	-	-
比較例2	A-1	水	1-丁醇	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	0%
比較例3	A-1	甲苯	-	5.7重量%	40/50/0/10	0.0	100%
比較例4	A-1	甲苯	2-丁醇	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	55%
比較例5	A-1	甲苯	1-戊醇	5.7重量%	40/48/2/10	1.1	70%
比較例6	A-1	甲苯	甲醇	5.7重量%	40/48/2/10	3.1	60%
比較例7	A-6	甲苯	1-丁醇	5.7重量%	40/48/2/10	-	-
比較例8	A-1	甲苯	1-丁醇	5.7重量%	40/49.8/0.2/10	0.1	88%
比較例9	A-1	甲苯	1-丁醇	5.7重量%	40/43.8/6.2/10	5.1	20%

【0105】 對各實施例、比較例之分散液進行穩定性之評價，並製作試片，確認附著性試驗。又，混合分散液、顏料及相容劑而製備塗料，亦評價顏料分散性及色相穩定性。將評價結果記於表3中。

## 【0106】 [表3]

表3.實施例或者比較例之試驗結果

編號	試驗結果										
	剛製備後之溶液性狀	儲藏穩定性	附著性	顏料分散性				色相穩定性			
				紅	藍	黃	白	紅	藍	黃	白
實施例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例2	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例3	A	B	A	C	C	C	B	C	C	C	B
實施例4	B	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	B	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例5	B	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例6	C	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例7	C	A	D	D	D	D	D	D	D	D	D
比較例8	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例9	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0107】 根據上述試驗結果可知：於向實施例中所獲得之使酸改質聚烯烴樹脂分散於有機溶劑中而成之分散液中添加合理範圍之醇而成之樹脂組合物中，相較於比較例之組合物，剛製備後之溶液性狀良好，1個月後亦未見較大之增黏，且對基材之附著性、顏料分散性及色相穩定性亦良好。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種改質聚烯烴樹脂組合物，其包含藉由含有醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質而成之改質聚烯烴樹脂(X)、及有機溶劑(C)，且滿足下述(I)~(V)：

(I)酸改質聚烯烴樹脂(A)係藉由具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質而成之樹脂，其中上述結構(b1)係由至少1個羧基衍生者；

(II)改質聚烯烴樹脂(X)中之結構(b1)之殘存率超過0%且為50%以下；

(III)相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)所具有之結構(b1)1.0 mol，組合物中之醇之含量為1.0~5.0 mol；

(IV)醇(B)至少包含碳原子數2~4之醇；

(V)有機溶劑(C)為選自芳香族溶劑、酯溶劑、及脂肪族或脂環式烴溶劑中之1或2種以上。

### 【請求項2】

如請求項1之改質聚烯烴樹脂組合物，其中結構(b1)係式(1)： $-(C=O)-O-(C=O)-$ 所表示之基。

### 【請求項3】

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其中 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)係 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸環狀酐。

### 【請求項4】

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其中改質聚烯烴樹脂(X)係

改質氯化聚烯烴樹脂(X1)。

**【請求項5】**

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其中酸改質聚烯烴樹脂(A)係酸改質氯化聚烯烴樹脂(A1)。

**【請求項6】**

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其進而包含具有羥基或羥基等效物結構之物質(D)。

**【請求項7】**

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其中碳原子數2~4之醇至少包含一級醇。

**【請求項8】**

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其中酸改質聚烯烴樹脂(A)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)之含量為0.5~20重量%。

**【請求項9】**

如請求項1或2之改質聚烯烴樹脂組合物，其中酸改質聚烯烴樹脂(A)之重量平均分子量為5,000~300,000。

**【請求項10】**

一種底塗劑，其包含如請求項1至9中任一項之改質聚烯烴樹脂組合物。

**【請求項11】**

一種塗料，其包含如請求項1至9中任一項之改質聚烯烴樹脂組合物。

**【請求項12】**

一種油墨，其包含如請求項1至9中任一項之改質聚烯烴樹脂組合物。

**【請求項13】**

一種如請求項1至9中任一項之改質聚烯烴樹脂組合物之製造方法，其至少包括：

藉由具有結構(b1)之 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其衍生物(b)使聚烯烴(a)改質，獲得酸改質聚烯烴樹脂(A)，其中上述結構(b1)係由至少1個羧基衍生者；

藉由含有至少包含碳原子數2~4之醇之醇(B)之改質成分使酸改質聚烯烴樹脂(A)改質，獲得改質聚烯烴樹脂(X)，其中相對於酸改質聚烯烴樹脂(A)所具有之結構(b1)1.0 mol，含有上述醇(B)之量為1.0~5.0 mol；及

添加選自芳香族溶劑、酯溶劑、酮溶劑、及脂肪族或脂環式烴溶劑中之1或2種以上之有機溶劑(C)。