

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809386.3

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)
C09D 123/10 (2006.01)
C09J 123/10 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264908C

[22] 申请日 2003.4.25 [21] 申请号 03809386.3
[30] 优先权

[32] 2002. 4. 26 [33] JP [31] 127539/2002
[32] 2002. 9. 19 [33] JP [31] 273960/2002
[32] 2002. 9. 19 [33] JP [31] 273972/2002
[32] 2002. 9. 27 [33] JP [31] 283376/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/005357 2003.4.25

[87] 国际公布 WO2003/091330 日 2003.11.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.26

[71] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 芦原照明 尾上真人 畑和行
清水史彦 佐藤直正 残华幸仁
中山耕一

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

权利要求书 3 页 说明书 83 页

[54] 发明名称

聚丙烯类水性分散体、聚丙烯类复合水性乳液
组合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及聚丙烯类水性分散体，其为含有下述(a)~(c)成分的水性分散体，其特征为，(a)成分的主链显示下述(1)及(2)的特性，并且分散体中分散粒子的平均粒径小于等于 $0.5\mu\text{m}$ 。所述成分(a)~(c)分别为：(a)丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物 100 重量份(b)表面活性剂 1~100 重量份(c)水 100~1000 重量份所述(1)及(2)的特性分别为：(1)通过 ^{13}C -核磁共振，观测可归属于由头-尾相接构成的丙烯单元链段部中甲基碳原子的峰，属于 mmmm 五单元组的峰其峰顶的化学位移设定为 21.8ppm 时，相对于从 19.8ppm 到 22.1ppm 出现的峰的总面积 S，以 21.8ppm 为峰顶的峰面积 S_1 所占的比例 (S_1/S) 为 10%~60%，并且以 21.5~21.6ppm 为峰顶的峰(mmmr)面积设定为 S_2 时，

$4 + 2S_1/S_2 > 5$ ；(2) [丙烯单元(A)：其他烯烃单元(B)] 的含量比(摩尔比)是 100:0 至 90:10。

1、聚丙烯类水性分散体，其特征为，其含有下述(a)~(c)成分，成分(a)的主链显示下述(1)及(2)的特性，并且分散体中分散粒子的平均粒径小于等于 $0.5\ \mu\text{m}$ ；

所述成分(a)~(c)分别为：

(a)丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物	100 重量份
(b)表面活性剂	1~100 重量份
(c)水	100~1000 重量份

所述(1)及(2)的特性分别为：

(1)通过 ^{13}C -核磁共振，观测可归属于由头-尾相接构成的丙烯单元链段部中甲基碳原子的峰，属于 mmmm 五单元组的峰其峰顶的化学位移设定为 21.8ppm 时，相对于从 19.8ppm 到 22.1ppm 出现的峰的总面积 S，以 21.8ppm 为峰顶的峰面积 S_1 所占的比例(S_1/S)为 10%~60%，并且以 21.5~21.6ppm 为峰顶的峰(mmmr)面积设定为 S_2 时， $4+2S_1/S_2>5$ ；以及

(2)丙烯单元(A)：其他烯烃单元(B)的摩尔比是 100:0 至 90:10。

2、如权利要求 1 所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(b)成分的表面活性剂是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂中的至少一种表面活性剂。

3、如权利要求 1 所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(b)成分的表面活性剂是非离子表面活性剂。

4、如权利要求 1 所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(b)成分的表面活性剂含有至少 2 种表面活性剂。

5、如权利要求 1 所述的聚丙烯类水性分散体，其中，除上述成分外，相对于 100 重量份(a)成分，还含有 0.01~10 重量份的(d)碱性物质。

6、如权利要求 1 所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述其他烯烃单元(B)是乙烯单元和/或丁烯单元。

7、如权利要求 1 所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(a)成分的丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物是通过单活性中心催化剂而制造

的。

8、如权利要求1所述的聚丙烯类水性分散体，其中，通过GPC测定的所述(a)成分的丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物的重均分子量(Mw)为10,000~300,000。

5 9、如权利要求1所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(a)成分的改性的丙烯类聚合物是通过在丙烯类聚合物上接枝选自碳原子数为3~25的不饱和羧酸、其酸酐以及其酯中的不饱和羧酸和/或其衍生物而改性后的物质。

10 10、如权利要求4所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(b)成分的表面活性剂至少含有亲水亲油平衡值(HLB)在13.5~14.5范围的非离子表面活性剂(b1)和HLB值在16.0~17.0范围的非离子表面活性剂(b2)，并且其配比(b1/b2)为1/9至9/1。

11、如权利要求1所述的聚丙烯类水性分散体，其中，除所述(a)、(b)、(c)成分外，相对于100重量份所述(a)成分，还含有1~5,000重量份的除丙烯类聚合物和改性的丙烯类聚合物以外的聚合物作为(e)成分。

12、如权利要求11所述的聚丙烯类水性分散体，其中，所述(e)成分的除丙烯类聚合物及改性的丙烯类聚合物以外的聚合物是丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物及环氧类聚合物中的至少1种聚合物。

13、涂布剂、涂料、墨水或粘合剂，其含有权利要求1所述的聚丙烯类水性分散体。

14、聚丙烯类树脂涂饰成型体，其是将权利要求13中所述的涂料涂饰于由结晶性聚丙烯成型体构成的基材上而得到的。

15、如权利要求14中所述的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，构成所述基材的结晶性聚丙烯是丙烯均聚物或丙烯·乙烯嵌段共聚物，所述丙烯·乙烯嵌段共聚物是由丙烯均聚物和丙烯·乙烯共聚物形成的。

16、如权利要求14所述的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，所述基材是由相对于100重量份结晶性聚丙烯含有1~90重量份弹性体成分的聚丙烯类树脂组合物构成的成型体。

17、如权利要求14所述的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，所述基

材是由相对于 100 重量份结晶性聚丙烯还含有 1~80 重量份无机填料的聚丙烯类树脂组合物构成的成型体。

18、如权利要求 14 所述的聚丙烯类树脂涂饰成型体，所述基材是由含有导电性碳的导电性聚丙烯类树脂组合物构成的成型体，其以 5 JIS-K7105 和入射角 60 度测定的表面光泽度大于等于 30%。

19、如权利要求 18 中所述的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，导电性碳的粒径是 10~100nm，DBP 吸油量是 50~900ml/g，比表面积是 100~1500m²/100g。

20、如权利要求 18 所述的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，相对于 10 100 重量份结晶性聚丙烯，导电性碳的混合量是 0.1~25 重量份。

聚丙烯类水性分散体、聚丙烯类复合水性乳液组合物及其用途

5 技术领域

本发明涉及分散稳定性优异、且能够形成与聚烯烃基材的密合性和耐水性优异的涂膜的聚丙烯类水性分散体。

背景技术

10 以往，对于由聚丙烯等聚烯烃形成的成型制品，往往在其表面进行涂饰、或者形成其他的树脂层，以提高其附加值。可是，一般来说，由于分子中不含有极性基团，聚烯烃缺乏极性，因此它和涂料、其他树脂的密合性差。为此，以往一般是预先用底漆处理成型制品的表面，在改善了涂料的附着性及密合性后再进行涂饰。但是也存在如下等问题，由
15 于以往的底漆和涂料大部分含有有机溶剂或溶解于有机溶剂中而使用，因此成为制造及使用使作业环境恶化的原因。

在这种情况下，近年来从环境及安全的角度出发，就聚烯烃成型制品的底漆用及涂料用的树脂而言，对聚烯烃类的水性分散体进行了各种研究，并提出了申请。

20 例如，公开有水性分散体，其由含热塑性树脂和羧酸或其盐的热塑性树脂、非离子表面活性剂和水构成(特公平 7-35479 公报)；乳化物，其以酸改性的非晶质聚烯烃和表面活性剂为必要成分，涂布干燥后可形成粘合性涂膜(特开平 8-176374 公报)；水性树脂组合物，其含有改性聚烯烃树脂、嵌段异氰酸酯化合物和表面活性剂(特许公报第 2622804 号)；水
25 性聚烯烃树脂组合物，其由聚烯烃和/或改性的聚烯烃、具有特定的溶解度参数的聚氧化烯结构的表面活性剂、碱性物质和水构成(特许第 2769958 号公报)等。

尽管如此，对于这种现有方法仍存在如下问题，因得到的水性分散体的分散粒子的粒径大，而得不到可应用于实际的充分的分散稳定性，

而且其涂膜的平滑性、与聚烯烃基材的密合性下降。

发明内容

本发明的目的是提供聚丙烯类水性分散体，通过使用具有适度结晶性、溶解性的聚合物作为丙烯类聚合物和/或改性的聚烯烃(以下在本说明书中统称为丙烯类聚合物)原料，从而水性分散体中基于该聚合物的分散粒子的粒径小、具有充分的分散稳定性、由该分散体所形成的涂膜的平滑性及与聚烯烃基材的密合性良好、并且能够形成耐水性良好的涂膜。

为了解决以上问题，本发明人等进行了各种研究，结果发现，将丙烯类聚合物、表面活性剂、水以及根据需要而使用的除丙烯类聚合物和改性的丙烯类聚合物以外的其他聚合物以及碱性物质，以一定配比进行乳化，所得到的聚烯烃类水性分散体可以解决上述问题，从而完成了本发明。

即，本发明以下述 1~20 为发明点。

1. 聚丙烯类水性分散体，其为含有下述(a)~(c)成分的水性分散体，其特征为，成分(a)的主链显示下述(1)及(2)的特性，并且分散体中分散粒子的平均粒径小于等于 $0.5\ \mu\text{m}$ ，所述成分(a)~(c)分别为：

(a)丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物	100 重量份
(b)表面活性剂	1~100 重量份
(c)水	100~1000 重量份

所述(1)及(2)的特性分别为：(1)通过 ^{13}C -核磁共振，观测可归属于由头-尾相接构成的丙烯单元链段部中甲基碳原子的峰，属于 mmmm 五单元组的峰其峰顶的化学位移设定为 21.8ppm 时，相对于从 19.8ppm 到 22.1ppm 出现的峰的总面积 S，以 21.8ppm 为峰顶的峰面积 S_1 所占的比例(S_1/S)为 10%~60%，并且以 21.5~21.6ppm 为峰顶的峰(mmmr)面积设定为 S_2 时， $4 + 2S_1/S_2 > 5$ ；以及(2)[丙烯单元(A):其他烯烃单元(B)]的含量比(摩尔比)是 100:0 至 90:10。

2. 在所述 1 中记载的聚丙烯类水性分散体，其中，(b)成分的表面活性剂是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂中的至

少一种表面活性剂。

3.在所述 1 或 2 中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, (b)成分的表面活性剂是非离子表面活性剂。

4.在所述 1~3 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, (b)成分的表面活性剂含有至少 2 种表面活性剂。

5.在所述 1~4 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, 除上述成分外, 相对于 100 重量份(a)成分, 还含有 0.01~10 重量份的(d)碱性物质。

6.在所述 1~5 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, 其他烯烃单元(B)是乙烯单元和/或丁烯单元。

7.在所述 1~6 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, (a)成分的丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物是通过单活性中心(single site)催化剂而制造的。

8.在所述 1~7 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, 通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测定的(a)成分的丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物的重均分子量(Mw)为 10,000~300,000。

9.在所述 1~8 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, (a)成分的改性的丙烯类聚合物是通过在丙烯类聚合物上接枝选自碳原子数为 3~25 的不饱和羧酸、其酸酐以及其酯中的不饱和羧酸和/或其衍生物而改性后的物质。

10.在所述 4~9 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, (b)成分的表面活性剂至少含有亲水亲油平衡值(HLB)在 13.5~14.5 范围的非离子表面活性剂(b1)和 HLB 值在 16.0~17.0 范围的非离子表面活性剂(b2), 并且其配比(b1/b2)为 1/9 至 9/1。

11.在所述 1~10 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, 除所述(a)、(b)、(c)成分外, 相对于 100 重量份(a)成分, 还含有 1~5,000 重量份的除丙烯类聚合物和改性的丙烯类聚合物以外的聚合物作为(e)成分。

12.在所述 2~11 任意一项中记载的聚丙烯类水性分散体, 其中, (e)

成分的除丙烯类聚合物及改性的丙烯类聚合物以外的聚合物是(甲基)丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯(urethane)类聚合物及环氧类聚合物中的至少 1 种聚合物。

13.涂布剂、涂料、墨水或粘合剂，其含有如所述 1~12 任意一项中
5 记载的聚丙烯类水性分散体。

14.聚丙烯类树脂涂饰成型体，其是将所述 13 中记载的涂料涂饰于由结晶性聚丙烯成型体构成的基材上而得到的。

15.如所述 14 中记载的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，构成基材的结晶性聚丙烯是丙烯均聚物或丙烯·乙烯嵌段共聚物者由丙烯均聚物和丙烯·乙烯共聚物形成的。
10

16.如所述 14 或 15 中记载的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，基材是由相对于 100 重量份结晶性聚丙烯含有 1~90 重量份弹性体成分的聚丙烯类树脂组合物构成的成型体。

17.如所述 14~16 任意一项中记载的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，
15 基材是由相对于 100 重量份结晶性聚丙烯还含有 1~80 重量份无机填料的聚丙烯类树脂组合物构成的成型体。

18.如所述 14~17 任意一项中记载的聚丙烯类树脂涂饰成型体，基材是由含有导电性碳的导电性聚丙烯类树脂组合物构成的成型体，其表面光泽度(JIS-K7105，入射角 60 度)大于等于 30%。

20 19.如所述 18 中记载的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，导电性碳的粒径是 10~100nm，DBP 吸油量是 50~900ml/g，比表面积是 100~1500m²/100g。

20.如所述 18 或 19 中记载的聚丙烯类树脂涂饰成型体，其中，相对于 100 重量份结晶性聚丙烯，导电性碳的混合量是 0.1~25 重量份。

25

具体实施方式

作为本发明水性分散体中的(a)成分的丙烯类聚合物，优选以丙烯单元为主要成分的丙烯类聚合物。所谓以丙烯单元为主要成分的丙烯类聚合物是指丙烯含量占 90~100(摩尔)%的聚合物。丙烯含量低于 90(摩尔)%

的聚合物与聚烯烃基材的密合性差。

作为本发明的丙烯类聚合物中可以含有的其他共聚体成分的烯烃单元，可以从例如乙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、癸烯、丁二烯、己二烯、辛二烯、环丁烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯、苯乙烯和它们的衍生物中选择具有适宜的烯类双键的单体单元。其中，优选乙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯等单烯烃单体，更优选乙烯或丁烯。

并且，在丙烯类聚合物是丙烯和其他烯烃单体的共聚物的情况下，[丙烯单元(A):其他烯烃单元(B)]的含量比(摩尔比)的范围是 100:0 至 90:10，优选 100:0 至 95:5。

10 在本发明中，适合使用的丙烯类聚合物，优选通过单活性中心催化剂来制造，并且用 GPC(凝胶渗透色谱法)测定的重均分子量 M_w 优选为 5,000~500,000，特别优选为 10,000~300,000。如果 M_w 小于 5,000，那么涂膜的成膜性不好，且发粘；如果大于 500,000，则水性化变难，得到的水性分散体的分散粒子的粒径大，分散稳定性变差。

15 另外，采用 GPC 来测定分子量时，以邻二氯苯等作为溶剂，以聚苯乙烯为标准试样，可以使用市售的装置，采用以往公知的方法来进行测定。

对于该丙烯类聚合物的分子量分布没有特别的限定，但是过宽的分子量分布意味着低分子量成分的含量必然很多，因此最好避免分子量分布过宽。当以重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 的比 M_w/M_n 作为分子量分布的指标时，优选使用 $M_w/M_n < 20$ 的丙烯类聚合物，更优选 $M_w/M_n < 10$ ，最优选 $M_w/M_n < 5$ 。

25 所述丙烯类聚合物要求具有根据 ^{13}C -核磁共振波谱规定的如下特性。该特性表明丙烯聚合物形成的结构中，结晶性高的嵌段和非结晶性高的嵌段在主链中共存并达到良好的平衡、且结晶性高的嵌段富有全同立构特性。也就是说，在聚合物中，如果结晶性高的嵌段过多，在溶剂中的溶解性就会变差，所以结晶性高的嵌段和非结晶性高的嵌段的平衡很重要，作为表示这一平衡的部分指标，应用根据 ^{13}C -核磁共振波谱所规定的要件。

本发明中的 ^{13}C -核磁共振波谱的测定方法如下所述。在 10mm ϕ 的核磁共振用样品管中，用大约 2.2mL 的邻二氯苯使 350~500mg 的样品完全溶解。然后，加入约 0.2mL 的氘代苯作为锁闭溶剂(ロック溶媒)，使其均一化后，在 130℃ 通过质子完全去偶法进行测定。测定条件设定为脉冲角 (flip angle) 是 90 度、脉冲间隔大于等于 $5T_1$ (T_1 是甲基的自旋-晶格弛豫时间中时间最长的值)。在丙烯聚合物中，亚甲基及次甲基的自旋-晶格弛豫时间比甲基的短，所以对于该测定条件，所有的碳元素的磁化恢复率大于等于 99%。并且，为了提高定量精度，优选使用 ^{13}C 核的共振频率大于等于 125MHz 的核磁共振装置，并进行大于等于 20 小时的累积。

在由头-尾相接构成的丙烯单元链段部的 10 种五单元组(mmmm, mmmr, rmmr, mmrr, mmrm, rmrr, rrmr, rrrr, rrrm, mrrm)中，甲基支链的绝对构型都是一样的，于是，将用 mmmm 表示的五个丙烯单元的链段中第 3 单元的甲基的峰的化学位移设定为 21.8ppm，以此为基准来确定其他碳的峰的化学位移。依据该基准，例如对于其他的五个丙烯单元的链段，第 3 单元的甲基的峰的化学位移大致如下。即，mmmr: 21.5~21.7ppm, rmmr: 21.3~21.5ppm, mmrr: 21.0~21.1ppm, mmrm 及 rmrr: 20.8~21.0ppm, rrmr: 20.6~20.8ppm, rrrr: 20.3~20.5ppm, rrrm: 20.1~20.3ppm, mrrm: 19.9~20.1ppm。另外，根据核磁共振的测定条件，这些可归属于五单元组的峰的化学位移会有些变动，并且谱峰也不一定是单峰(single peak)，因而需要注意大多表示由精细结构所致的复杂的裂分谱图(split pattern)，并进行归属。

对本发明中使用的丙烯类聚合物要求如下：可归属于以所述 mmmm 表示的五单元组的峰其峰顶的化学位移设定为 21.8ppm 时，相对于属于在 19.8ppm 到 22.2ppm 的范围出现的所述五单元组即 mmmm、mmmr、rmmr、mmrr、mmrm+rmrr、rrmr、rrrr、rrrm、mrrm 的所有的五单元组的峰的总面积 S ，以 21.8ppm 为峰顶的峰面积 S_1 所占的比例(S_1/S)为 10%~60%，并且以 21.5~21.6ppm 为峰顶的峰(mmmr)面积设定为 S_2 时，满足 $4+2S_1/S_2>5$ 。

而且， S_1 对所述 S 的比值(S_1/S)这一要件与本发明的丙烯类聚合物中

结晶性高的嵌段和非结晶性高的嵌段在主链中共存、并且结晶性高的嵌段形成富有全同立构特性的结构相关。另外， S_1 对 S 的比值小于10%时，结晶性过低，得不到充分的附着性，并且也容易引起发粘等问题，所以不是优选的。另一方面， S_1 对 S 的比值大于60%时，则相反结晶性过高，在溶剂中的溶解性下降，所以也不是优选的。在本发明中规定的 S_1 对 S 的比值范围是10%~60%，优选20%~50%，更优选25%~45%。

本发明中使用的丙烯类聚合物，优选满足如上所述的 $4+2S_1/S_2>5$ 的关系。该关系式同被韦穆斯(Waymouth)等人命名为全同立构指数(BI)的参数(参考特表平9-510745号)密切关系。BI是表示聚合物立体规整性的指标，并定义为 $BI=4+2[mmmm]/[mmmr]$ 。更具体地说，BI表示含有4个或4个以上的丙烯单元的全同立构嵌段的平均链长(J.W.Collete et al., Macromol., 22,3858(1989); J.C.Randall, J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed., 14,2083(1976))。统计为完全无规聚丙烯的情况下， $BI=5$ 。因此， $BI=4+2[mmmm]/[mmmr]>5$ 意味着在聚合物中所含有的全同立构嵌段的平均链长比无规聚丙烯的要长。

所述丙烯类聚合物的要件即 $4+2S_1/S_2$ ，虽然和所述BI不完全相同，但是大致相对应，所以 $4+2S_1/S_2>5$ 这一要件意味着丙烯类聚合物含有不同于无规聚丙烯的、可结晶化的、链长的全同立构嵌段。并且，所谓的存在全同立构嵌段，换句话说就是指由立体定向性(stereospecificity)杂乱的序列所构成的嵌段也同时存在于主链中。这样，在该丙烯类聚合物中，如上所述会形成特殊结构，该结构中具有结晶性的嵌段和非结晶性的嵌段在主链中共存，并且具有结晶性的嵌段由具有较长的平均链长的全同立构嵌段形成而成为富有全同立构特性的结构。

在本发明中，可以是 $5<4+2S_1/S_2$ ，优选 $5<4+2S_1/S_2<25$ ，更优选 $7<4+2S_1/S_2<10$ 。

所述丙烯类聚合物优选是通过借助单活性中心催化剂进行聚合的方法而制得的丙烯类聚合物。其原因可列举出：一般的单活性中心催化剂可通过设计配位体(ligand)来控制微观立构规整度、能够容易地制造分子量较低的聚合物、并且特别是聚合物的分子量分布和立体规整性分布尖

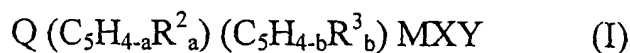
锐等。如果分子量分布、立体规整性分布不规则，溶解性就会变差，存在部分不溶的可能。而且，在单活性中心催化剂中，茂金属催化剂能够精密地控制微观立构规整度，从这一点来看适合使用茂金属催化剂。

作为用于制造丙烯类聚合物的单活性中心催化剂，优选使用以茂金属化合物([α]成分)和共催化剂([β]成分)为必要成分的茂金属类催化剂。

作为茂金属化合物([α]成分)，优选含过渡金属的、具有桥基的 C_1 -对称性柄型茂金属(ansa-metallocene)。非桥联的茂金属也可以适用于本发明的丙烯聚合物的制造，但是一般地，由于含桥基的柄型茂金属的热稳定性等优异，因此特别是从工业角度来看是优选的。

用于本发明的含过渡金属的、具有桥基的柄型茂金属是具有共轭 5 元环配位体的已桥联的第 IV 族过渡金属化合物中具有 C_1 -对称性的茂金属。这种过渡金属化合物是已知的，并已知其作为 α -烯烃聚合用催化剂成分来使用。

丙烯聚合物的制造中优选使用的[α]成分的茂金属是以下述通式(I)表示的且具有 C_1 -对称性的化合物。另外，也可以混合使用多个以该通式表示的茂金属。



以下，对具有通式(I)的茂金属进行详细说明。

在通式(I)中，Q 表示桥联 2 个共轭 5 元环配位体的连接基团，M 表示元素周期表第 IV 族过渡金属，X 及 Y 各自独立地表示氢、卤素、碳原子数为 1~20 的烃基、碳原子数为 1~20 的含氧烃基、碳原子数为 1~20 的含氮烃基、碳原子数为 1~20 的含磷烃基或碳原子数为 1~20 的含硅烃基。 R^2 及 R^3 各自独立地表示碳原子数为 1~20 的烃基、卤素、碳原子数为 1~20 的含卤素的烃基、烷氧基、芳氧基、含硅烃基、含磷烃基、含氮烃基或含硼烃基。而且，邻接的 2 个 R^2 和/或 R^3 也可以分别连接而形成 4~10 元环。a 及 b 各自独立，是满足 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 的整数。

作为桥联 2 个共轭 5 元环配位体的连接基团 Q，具体可举出如下的基团。即亚甲基、亚乙基这样的亚烷基，乙叉基、丙叉基、异丙叉基、苯基甲叉基、二苯基甲叉基这样的烷叉基，二甲基亚甲硅烷基、二乙基

亚甲硅烷基、二丙基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基、甲基乙基亚甲硅烷基、甲基苯基亚甲硅烷基、甲基叔丁基亚甲硅烷基、亚乙硅烷基、四甲基亚乙硅烷基这样的含硅桥基，二甲基亚甲锆烷基、二乙基亚甲锆烷基、二苯基亚甲锆烷基、甲基苯基亚甲锆烷基这样的含锆桥基，烷基膦、
5 胺等。其中，特别优选使用亚烷基、烷叉基、含硅桥基、含锆桥基。

在上述通式中，作为 R^2 及 R^3 ，具体可以是：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、环戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、叔丁基苯基、萘基等碳原子数为 1~20 的烃基，或它们被取代后的碳原子数为 1~20 的烃基；氟代甲
10 基、氟代乙基、氟代苯基、氟代萘基、氟代联苯基、氯代甲基、氯代乙基、氯代苯基、氯代萘基、氯代联苯基等可含卤素的碳原子数为 1~20 的烃基；氟、氯、溴、碘等卤素；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基；苯氧基、甲基苯氧基、五甲基苯氧基等芳氧基；三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等含硅的烃基；或者含磷烃基、含氮
15 烃基、含硼烃基。当存在多个 R^2 时，它们可以相同也可以不同。

另外，当 2 个 R^2 存在于环戊二烯环相邻的碳原子上时，可以相互连接形成 4~10 元环，成为茛基、四氢化茛基、茛基、八氢化茛基、莰基、六氯化莰基等。同样，当存在多个 R^3 时，它们可以相同也可以不同。并且，当 2 个 R^3 存在于环戊二烯环相邻的碳原子上时，可以相互连接形成
20 4~10 元环，成为茛基、四氢化茛基、茛基、八氢化茛基、莰基、六氢化莰基等。

在本发明中，以所述通式(I)表示的茂金属由于可以具有 C_1 -对称性，因此只要保持 C_1 -对称性， R^2 和 R^3 可以相同也可以不同。

M 是元素周期表第 IV 族过渡金属，具体为钛、锆、钪，优选锆、钪。

25 X 及 Y 各自为氢、卤素、碳原子数为 1~20 优选为 1~10 的烃基、碳原子数为 1~20 优选为 1~10 的烷氧基、烷基酰胺基、碳原子数为 1~20 优选为 1~12 的含磷烃基、碳原子数为 1~20 优选为 1~12 的含硅烃基等。X 和 Y 可以相同也可以不同。在这些基团中，优选卤素、烃基及烷基酰胺基。

关于本发明的具有特性(1)及(2)的丙烯类聚合物的制造,在以所述通式(I)表示的茂金属中,最优选二氯代[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-萘基)]钪,另外,二氯代[二甲基亚甲锆烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-萘基)]钪、二氯代[二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-萘基)(2,4-二甲基-4H-1-萘基)]钪也是合适的催化剂。

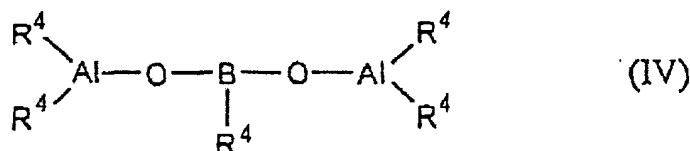
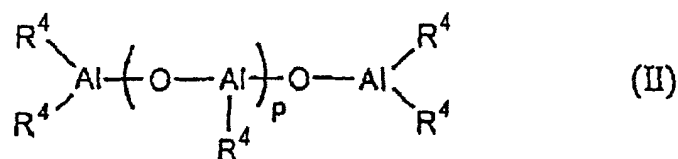
另外,关于[α]成分茂金属化合物,可以使用具有不同结构的多个化合物的混合物,也可以2种或2种以上组合使用。并且,也可以辅助使用以公知的三氯化钛作为主要成分的固体催化剂以及含有镁、钛、卤素作为必要成分的载体载负型催化剂。而且,在聚合的第一阶段结束时、
10 第二阶段聚合开始前,可以重新追加使用[α]成分。

对于在本发明中作为[α]成分茂金属化合物的共催化剂([β]成分)而使用的助催化剂,其作为必要成分使用选自由下述(1)~(4)组成的组中的至少一种物质:(1)有机铝氧化合物、(2)与[α]成分的过渡金属反应后可将[α]成分转换为阳离子的离子性化合物、(3)路易斯酸以及(4)除去硅酸盐的离子交换性层状化合物或无机硅酸盐。
15

(1)有机铝氧化合物:

作为这种化合物,具体可举出以下列通式(II)、(III)、(IV)表示的化合物。

各通式中, R^4 表示氢原子或烃残基,优选碳原子数为1~10、特别优选碳原子数为1~6的烃残基。另外,多个 R^4 各自可以相同也可以不同。
20 并且,p表示0~40、优选2~30的整数。



通式(II)及(III)表示的化合物是被称为铝氧烷的化合物,其通过一种三烷基铝或者两种或两种以上的三烷基铝与水反应而得到。具体可举出:

- (a)由一种三烷基铝与水反应而得到的甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷, (b)由两种三烷基铝与水反应而得到的甲基乙基铝氧烷、甲基丁基铝氧烷、甲基异丁基铝氧烷等。在这些铝氧烷中,优选甲基铝氧烷、甲基异丁基铝氧烷。所述铝氧烷可以多种并用。并且,所述铝氧烷可在公知的各种条件下调制。

通式(IV)表示的化合物可以通过一种三烷基铝或者两种或两种以上的三烷基铝与下面的通式(V)表示的烷基硼酸以 10:1 至 1:1(摩尔比)进行反应而得到。在通式(V)中, R^5 表示碳原子数为 1~10、优选碳原子数为 1~6 的烃残基或卤化烃基。



具体可举出下面的各种反应产物,即(a)三甲基铝和甲基硼酸的 2:1 反应物, (b)三异丁基铝和甲基硼酸的 2:1 反应物, (c)三甲基铝、三异丁基铝和甲基硼酸的 1:1:1 反应物, (d)三甲基铝和乙基硼酸的 2:1 反应物, (e)三乙基铝和丁基硼酸的 2:1 反应物等。

(2)与[α]成分的过渡金属反应后可将[α]成分转换为阳离子的离子性化合物:

作为这种化合物,可举出通式(VI)表示的化合物。



在通式(VI)中, K 是阳离子组分, 例如阳碳离子、葑鎔阳离子、铵阳离子、氧鎔阳离子、铊阳离子、磷阳离子等。并且, 还可举出其自身易被还原的金属的阳离子、有机金属的阳离子等。

作为所述阳离子的具体例子, 可举出三苯基阳碳离子、二苯基阳碳离子、环庚三烯鎔离子、茛鎔离子、三乙基铵离子、三丙基铵离子、三丁基铵离子、N,N-二甲基苯胺离子、二丙基铵离子、二环己基铵离子、三苯基磷离子、三甲基磷离子、三(二甲基苯基)磷离子、三(甲基苯基)磷离子、三苯基铊离子、三苯基铊离子、三苯基氧鎔离子、三乙基氧鎔离子、吡喃鎔离子、银离子、金离子、铂离子、铜离子、钇离子、汞离子、二茂铁离子等。

在所述通式(VI)中, Z 是阴离子组分, 也就是与[α]成分的过渡金属变换成的阳离子核成对的阴离子组分(一般是非配位组分)。作为 Z, 可举出例如有机硼化合物阴离子、有机铝化合物阴离子、有机镓化合物阴离子、有机砷化合物阴离子、有机锑化合物阴离子等, 具体可举出如下的化合物。即(a)四苯基硼、四(3,4,5-三氟苯基)硼、四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼、四[3,5-二(叔丁基)苯基]硼、四(五氟苯基)硼等, (b)四苯基铝、四(3,4,5-三氟苯基)铝、四[3,5-二(三氟甲基)苯基]铝、四[3,5-二(叔丁基)苯基]铝、四(五氟苯基)铝等。

作为其他具体的化合物, 可举出(c)四苯基镓、四(3,4,5-三氟苯基)镓、四[3,5-二(三氟甲基)苯基]镓、四[3,5-二(叔丁基)苯基]镓、四(五氟苯基)镓等, (d)四苯基磷、四(五氟苯基)磷等, (e)四苯基砷、四(五氟苯基)砷等, (f)四苯基锑、四(五氟苯基)锑等, (g)癸硼酸根、十一烷基硼酸根、卡巴硼酸根(カルバドデカボレート)、十氯代癸硼酸根等。

(3)路易斯酸:

特别是, 作为可将[α]成分的过渡金属转换为阳离子的路易斯酸, 可举出各种有机硼化合物、金属卤化物、固体酸等, 作为其具体例子可举出如下的化合物。即可举出(a)三苯基硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(五氟苯基)硼等有机硼化合物, (b)氯化铝、溴化铝、碘化铝、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯溴化镁、氯碘化镁、溴碘化镁、氢氯化镁、羟基氯化镁、羟

基溴化镁、烷氧基氯化镁、烷氧基溴化镁等金属卤化物, (c)氧化铝、二氧化硅·氧化铝等固体酸等。

(4)除去硅酸盐的离子交换性层状化合物或无机硅酸盐:

此处, 所谓除去硅酸盐的离子交换性层状化合物是指具有结晶结构的化合物, 并且所含离子可进行交换, 所述结晶结构是通过离子键等而形成的面相互以弱的键合力平行堆积成的结构。

除去硅酸盐的离子交换性层状化合物可举出: 具有六方最密堆积型、
10 铋型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等层状结晶结构的离子结晶性化合物等。具体可
举出 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 α
 $\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、
 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等多价金属的结晶性酸性盐。

另外, 作为无机硅酸盐, 可举出粘土、粘土矿物、沸石、硅藻土等。
既可以使用人工合成的无机硅酸盐, 也可以使用天然的矿物。

作为粘土、粘土矿物的具体例子, 可举出水铝英石等水铝英石类,
15 地开石、珍珠陶土、高岭石、蠕陶土等高岭土类, 准埃洛石、埃洛石等
埃洛石类, 贵橄榄石、复合蛇纹石 (リザルダイト)、叶蛇纹石等蛇纹石
类, 蒙脱石、索壳石、拜来石、绿脱石、皂石、锂蒙脱石等蒙脱石类,
蛭石等蛭石矿物, 伊利石、绢云母、海绿石等云母矿物, 绿坡缕石、海
泡石、维科尔石、膨润土、木芦粘土、蛙目 (ガイメロ) 粘土、硅铁石、
20 叶蜡石、绿泥石等。它们也可以形成混合层。

作为人工合成的无机硅酸盐, 可举出合成云母、合成锂蒙脱石、合
成皂石、合成带云母 (合成テニオライト) 等。

这些具体例子中, 优选地开石、珍珠陶土、高岭石、蠕陶土等高岭
石类, 准埃洛石、埃洛石等埃洛石类, 贵橄榄石、复合蛇纹石、叶蛇纹
25 石等蛇纹石类, 蒙脱石、索壳石、拜来石、绿脱石、皂石、锂蒙脱石等
蒙脱石类, 蛭石等蛭石矿物, 伊利石、绢云母、海绿石等云母矿物, 合
成云母、合成锂蒙脱石、合成皂石、合成带云母; 特别优选蒙脱石、索
壳石、拜来石、绿脱石、皂石、锂蒙脱石等蒙脱石, 蛭石等蛭石矿物,
合成云母、合成锂蒙脱石、合成皂石、合成带云母。

这些除去硅酸盐的离子交换性层状化合物或无机硅酸盐可以直接使用,但优选进行盐酸、硝酸、硫酸等的酸处理和/或 Li、NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Li₂SO₄、MgSO₄、ZnSO₄、Ti(SO₄)₂、Zr(SO₄)₂、Al₂(SO₄)₃ 等的盐处理。并且,在处理时,也可以混合对应的酸和碱,在反应体系内生成盐,再进行处理。另外,也可以进行粉碎、造粒等对形状的控制,其中为了得到粒子流动性优异的固体催化剂成分,优选造粒。而且,上述成分通常在脱水干燥后使用。作为这些[β]成分的必要成分,在聚合活性等催化性能方面,优选使用(4)除去硅酸盐的离子交换性层状化合物或无机硅酸盐。

10 在本发明使用的丙烯类聚合物的制造过程中,除了共催化剂[β]成分以外,可以使用有机铝化合物作为任意成分[γ]。这样的有机铝化合物是用通式 $AlR^1_mZ_{3-m}$ (式中, R¹ 是碳原子数为 1~20 的烃基, Z 是氢、卤素、烷氧基或芳氧基, m 是 $0 < m \leq 3$ 的数)表示的化合物。具体是三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝等三烷基铝,或者是一氯化二乙基铝、15 物、乙氧化二乙基铝等含卤素或烷氧基的烷基铝,或者是氢化二乙基铝、氢化二异丁基铝等含氢的有机铝化合物。另外,也可以使用甲基铝氧烷等铝氧烷等。其中,特别优选的是三烷基铝。这些任意成分可以 2 种或 2 种以上组合使用。而且,在聚合开始后,也可以重新追加任意成分[γ]。

丙烯聚合用的催化剂通过[α]成分、[β]成分、任意的[γ]成分的接触而得到,关于接触的方法没有特别的限定。这种接触不仅在催化剂调制时,而且在丙烯的预聚合时或聚合时均也可以进行。在催化剂各成分接触时或接触后,可以使其与丙烯聚合物、无机氧化物固体如二氧化硅、氧化铝等共存,或者使其接触。

25 接触既可以在氮气等惰性气体中进行,也可在正戊烷、正己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯等惰性烃溶剂中进行。这些溶剂优选使用已实施了除去水、硫化物等使催化剂中毒的物质的操作后的溶剂。优选接触温度在-20℃至所用溶剂的沸点之间进行,特别优选在室温到所用溶剂的沸点之间进行。

催化剂各成分的用量没有特别的限制,作为[β]成分,当使用除去硅

酸盐的离子交换性层状化合物或无机硅酸盐时, 平均每 1g[β]成分, 使用 0.0001~10mmol 的[α]成分, 优选使用 0.001~5mmol 的[α]成分; 使用 0~10,000mmol 的[γ]成分, 优选使用 0.01~100mmol 的[γ]成分。而且,[α]成分中的过渡金属和[γ]成分中的铝的原子比要控制为 1:0~1,000,000, 5 从聚合活性等方面出发, 优选原子比为 1:0.1~100,000。

这样得到的催化剂可以用正戊烷、正己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯等惰性烃溶剂洗净后使用, 也可以不进行洗净而使用。

在洗净时, 可以根据需要重新配合使用[γ]成分。这时, 使用的[γ]成分的量, 优选使[γ]成分中的铝对[α]成分中的过渡金属其原子比为 10 1:0~10,000。

作为催化剂, 还可以使用预先聚合丙烯、根据需要洗净后的催化剂。这种预聚合可以在氮气等惰性气体中、在戊烷、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯等惰性烃溶剂中进行。丙烯的聚合反应可以在丙烷、正丁烷、正己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯、环己烷、甲基环己烷等惰性烃或液化丙烯 15 液体的存在下进行, 也可以在没有这些物质的情况下进行。其中, 优选在所述惰性烃存在下进行聚合。

具体来说, 在[α]成分和[β]成分、或者[α]成分和[β]成分和[γ]成分的存在下, 制造丙烯聚合物。聚合温度、聚合压力及聚合时间没有特别的限制, 通常可以考虑生产率、生产能力, 从以下的范围进行最合适的设定。即聚合温度通常从-20℃至 150℃、优选 0 至 100℃的范围选择; 20 聚合压力从 0.1MPa~100MPa、优选 0.3MPa~10MPa、更优选 0.5MPa~4MPa 的范围选择; 聚合时间从 0.1 小时~10 小时、优选 0.3 小时~7 小时、更优选 0.5 小时~6 小时的范围选择。

对于本发明中使用的丙烯类聚合物, 如上所述, 优选控制聚合物的 25 重均分子量 Mw 在 5,000~500,000 的范围。为此, 对于聚合物分子量的调节, 可以采用以往公知的方法。即, 可举出: 控制聚合温度来调节分子量的方法、控制单体浓度来调节分子量的方法、使用链转移剂来控制分子量的方法。在使用链转移剂的情况, 优选氢。

另外, 对本发明所使用的丙烯类聚合物, 为赋予其所要求的有关 ^{13}C -

核磁共振的要件(1)的特性，而控制丙烯类聚合物的立体选择性，其控制方法，没有特别的限制。一般地，可举出：用催化剂的结构来控制的方法、通过控制聚合条件来控制的方法。控制聚合条件来控制立体选择性的情况下，通过控制聚合温度、单体浓度，并且根据情况与上述的用催
5 化剂的结构来控制的方法相结合，能够得到具有所期望的立体规整性的丙烯聚合物。

对于本发明的丙烯类聚合物，可以使其溶解于溶剂中。作为溶剂的具体例子，可举出苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃；正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷等脂肪族烃；环己烷、甲基环己烷、二甲基环己
10 烷等脂环式脂肪族烃；二氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、邻二氯苯等卤化烃；乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯类；甲基异丁基酮、环己酮等酮类；四氢呋喃、二甲基亚砷等极性溶剂类等。在这些溶剂中，优选芳香族烃或者卤化烃，特别优选甲苯、二甲苯、氯苯。

本发明水性分散体中的(a)成分改性的丙烯类聚合物是通过在丙烯类
15 聚合物上接枝选自碳原子数优选为 3~25 的不饱和羧酸、其酸酐及其酯中的不饱和羧酸和/或其衍生物而改性得到的丙烯类聚合物。改性的丙烯类聚合物是通过常规方法在所述丙烯类聚合物上自由基加成该不饱和羧酸和/或其衍生物而得到的改性聚合物。

作为所述用于接枝的不饱和羧酸及其酸酐，可举出(甲基)丙烯酸、马
20 来酸、富马酸、衣康酸、四氢化邻苯二甲酸、柠康酸、巴豆酸、烯丙基琥珀酸、中康酸、乌头酸或这些羧酸的酸酐等，优选(甲基)丙烯酸、马来酸及它们的酸酐等。并且，在本说明书中，“(甲基)丙烯酸”的写法是“丙烯酸或甲基丙烯酸”的意思。

作为不饱和羧酸衍生物，可举出上述不饱和羧酸的一个羧基或一个
25 酸酐基被酯化后形成的不饱和单羧酸单酯或不饱和二羧酸单酯。作为不饱和单羧酸单酯，可举出(甲基)丙烯酸的酯类，具体可举出：具有碳原子数为 1~12 的烷基的(甲基)丙烯酸酯类单体，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊

酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、己基(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等；具有碳原子数为 6~12 的芳基或芳烷基的(甲基)丙烯酸酯单体，例如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸
5 苜酯等。

进而，作为其他的(甲基)丙烯酸衍生物，可举出具有含杂原子的、碳原子数为 1~20 的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体，例如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)
10 丙烯酸 3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸氧化乙烯的加成物等；具有含氟原子的、碳原子数为 1~20 的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体，例如(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯等；(甲基)丙烯酸酰胺类单体，例如(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸酐二甲基胺等。

15 不饱和二羧酸单酯是在上述酸酐上酯化烷基醇后得到的物质，作为该烷基，优选碳原子数为 1~8 的烷基，可举出例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基等。

优选不饱和二羧酸单酯的酯化率(假设完全酯化率为 200%)为 45%~100%，更优选为 80%~100%。如果酯化率在上述范围内，则得到的
20 水性分散体的分散稳定性及涂膜的耐水性良好。

本发明的改性的丙烯类聚合物的不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的加成率是 0.01 重量%~20 重量%，优选是 0.1~5 重量%。如果加成率小于 0.01 重量%，则得到的水性分散体的分散粒子的粒径大，分散稳定性变差；如果大于 20 重量%，则涂膜的耐水性会变差。所述加成率可以通过使用
25 红外分光光谱分析法，将羰基的吸收强度和含量已知的样品的标准曲线对比来测定。

作为自由基加成不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的方法，例如可举出：将聚丙烯溶解于有机溶剂中，而后添加不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物以及自由基聚合引发剂，加热搅拌进行自由基加成的方法；将各成

分加入挤出机中，加热混炼的同时进行自由基加成的方法；将不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物以及自由基聚合引发剂溶解于有机溶剂中，制成溶液，使聚丙烯粉末浸渍于已制得的溶液中，然后加热至粉末不溶解的温度，进行自由基加成的方法等。

- 5 使用的自由基聚合引发剂和不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的摩尔比[自由基聚合引发剂/不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物]一般是 1/100 至 3/5，优选是 1/20 至 1/2。对于反应温度，没有特别的限制，一般是大于等于 50℃，优选为 80~200℃。另外，反应时间一般是 2~10 小时。

- 另外，在本发明中，(a)成分的改性的丙烯类聚合物可以使用对所述
10 丙烯类聚合物或改性的丙烯类聚合物进行氯化后的物质，所述改性的丙烯类聚合物是在所述丙烯类聚合物上接枝不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物而得到的。此时优选氯含量是 5 重量%~40 重量%，这样能够改善低温时溶液的流动性。作为氯化的方法，可以采用公知的方法，可以通过如下方法进行，例如将所述丙烯类聚合物或在其上接枝不饱和羧酸和/或
15 不饱和羧酸衍生物而得到的改性的丙烯类聚合物，溶解于氯仿、四氯乙烯、氯苯等含氯的溶剂中，在没有催化剂的条件下或在自由基引发剂(可以使用与下文中的自由基聚合引发剂相同的物质)存在下，于 50~130℃温度与氯接触来进行氯化的方法。

- 这些被氯化的丙烯类聚合物中，优选对改性的丙烯类聚合物进一步
20 氯化后得到的物质，该改性的丙烯类聚合物是在所述丙烯类聚合物上接枝不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物而得到的，这是因为其与涂膜的密合性良好，所以是优选的。

- 作为用于自由基加成反应的自由基聚合引发剂，可以从常用的自由基引发剂中适宜地选择来使用，可举出有机过氧化物、偶氮腈等。作为
25 有机过氧化物，可举出二异丙基过氧化物、二(叔丁基)过氧化物、叔丁基过氧化氢、苯甲酰过氧化物、二枯基过氧化物、枯基过氧化氢、二月桂酰过氧化物、二苯甲酰过氧化物、甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物、氢过氧化枯烯、过氧化碳酸二异丙酯、过氧化碳酸二环己酯等。作为偶氮腈，可举出偶氮二异丁腈、偶氮二异丙腈等。其中，优选苯甲酰过氧

化物、二烷基过氧化物。

作为自由基加成反应所使用的有机溶剂，可举出苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃；己烷、庚烷、辛烷、癸烷等脂肪族烃；三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、邻二氯苯等卤代烃等。其中，优选芳香族烃及卤代烃，特别
5 优选甲苯、二甲苯、氯苯。

特别是，作为以不饱和二羧酸单酯为改性剂制造改性的聚烯烃的方法，可以通过如下方法制造，使不饱和二羧酸单烷基酯如上所述那样自由基加成到聚烯烃上的方法，或者使不饱和二羧酸或其酸酐自由基加成到聚烯烃上后，再用烷基醇对一个羧基进行酯化的方法。

10 在本发明的聚丙烯类水性分散体中，作为(b)成分的表面活性剂使用选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂及两性表面活性剂组成的组中的至少一种表面活性剂。在此，作为阴离子表面活性剂，可举出例如脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、烷基苯磺酸钠、烷基萘磺酸钠、烷基磺基琥珀酸盐、烷基二苯基醚
15 二磺酸盐、烷基磷酸盐、萘磺酸甲酯缩合物等。作为阳离子表面活性剂，可举出例如：烷基胺盐，如椰子胺乙酸盐、硬脂酰胺乙酸盐；季铵盐，如月桂基三甲基氯化铵、硬脂酰三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、二硬脂酰二甲基氯化铵、烷基苄基二甲基氯化铵等。作为非离子表面活性剂，可举出例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂
20 肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化烯烷基醚、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、烷基醇酰胺等。作为两性表面活性剂，可举出例如十二烷基甜菜碱、硬脂酰甜菜碱等。

在本发明中，尤其优选使用非离子表面活性剂。当使用非离子表面活性剂时，优点是特别低的 HLB 的物质的低水溶性能够提高耐水性等。而且，作为(b)成分的表面活性剂，优选含有至少 2 种表面活性剂，以便在减小乳液粒子的粒径的同时，获得提高耐水性及耐溶剂性等涂膜性能的效果。作为至少 2 种表面活性剂，可以从阴离子表面活性剂、阳
25 离子表面活性剂、非离子表面活性剂及两性表面活性剂中任意选择。其

中，本发明中优选使用含有非离子表面活性剂的至少 2 种表面活性剂。作为能够和非离子表面活性剂一起使用的表面活性剂，可以使用阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或两性表面活性剂中的任意一种表面活性剂，但是从得到的水性分散体的分散粒子的粒径及涂膜的耐水性的角度来看，优选使用阴离子表面活性剂。而且，在本发明中，从得到的水性分散体的分散粒子的粒径及涂膜的耐水性的角度来看，优选使用至少 2 种非离子表面活性剂，特别优选使用具有不同 HLB 值的 2 种非离子表面活性剂。

在并用 2 种或 2 种以上的非离子表面活性剂的情况下，作为非离子表面活性剂的组合，特别优选分别从 HLB 值在 13.5~14.5 范围的非离子表面活性剂(b1)和 HLB 值在 16.0~17.0 范围的非离子表面活性剂(b2)中选择至少一种表面活性剂。作为 2 种或 2 种以上的非离子表面活性剂的配比，从得到的水性分散体的分散粒子的粒径及涂膜的耐水性的角度来看，特别优选使配比在 $(b1)/(b2)=1/9$ 至 $9/1$ 的范围。

作为非离子表面活性剂成分的 HLB 值在 13.5~14.5 范围的非离子表面活性剂(b1)，可举出从 HLB 值在 13.5~14.5 范围的聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚中选择的 1 种或 2 种活性剂的混合物。特别是，优选从聚氧乙烯十六烷基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 10~14 摩尔的范围)、聚氧乙烯硬脂基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 11~14 摩尔的范围)、聚氧乙烯壬基苯基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 10~14 摩尔的范围)中选择的 1 种或 1 种以上活性剂的混合物，更优选聚氧乙烯十六烷基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 10~14 摩尔的范围)。

作为非离子表面活性剂成分的 HLB 值在 16.0~17.0 范围的非离子表面活性剂(b2)，可举出从 HLB 值在 16.0~17.0 范围的聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯丙烯烷基醚中选择的 1 种或 2 种活性剂的混合物。特别是，优选从聚氧乙烯十二烷基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 18~22 摩尔的范围)、聚氧乙烯十八烷基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 33~39 摩尔的范围)、聚氧乙烯丙烯烷基醚(氧化乙烯加成摩尔数在 12~19 范围，以及氧化丙烯加成摩尔数在 1~5 摩尔的范围)中选择的 1 种或 1 种以上的

活性剂的混合物，更优选聚氧乙烯十二烷基醚(氧化乙烯加成摩尔数在18~22 摩尔的范围)。

作为本发明中表面活性剂成分的 HLB 值的计算式，采用格里菲(Griffin)的 HLB 值-数方式。

5 (1)多元醇脂肪酸酯的情况下

$$\text{HLB 值} = 20(1 - S/A)$$

S: 酯皂化值 A: 脂肪酸的中和值

(2)妥尔油、松香、蜂蜡、十二烷基多元醇衍生物的情况下

$$\text{HLB 值} = (E + P) / 5$$

10 E: 氧乙烯含量(%) P: 多元醇含量(%)

(3)亲水基团仅是氧乙烯基的情况下

$$\text{HLB 值} = E / 5$$

在本发明中使用至少 2 种表面活性剂 b1 及 b2 的情况下，其配比(b1)/(b2)优选为 1/9 至 9/1，特别优选配比为 3/7 至 7/3。如果配比小于 1/9，
15 则涂膜的耐水性会变得差一些；如果大于 9/1，则得到的水性分散体分散粒子的粒径会变大一些且分散稳定性也会变得差一些。

作为本发明聚丙烯类水性分散体中(d)成分的碱性物质，通过使其含在水性溶剂中，可以使所述(a)成分的分散稳定性提高。作为碱性物质，可举出无机碱类、氨或者胺类，尤其优选胺类。作为无机碱类，可举出
20 氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵；作为氨及胺类，可举出氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺等烷基胺类；乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-二甲氨基-2-甲基-1-丙醇等烷醇胺类；吗啉等。其中，优选 2-氨基-2-甲基-1-丙醇。

25 在本发明的聚丙烯类水性分散体中，可以使用除丙烯类聚合物及改性的丙烯类聚合物以外的其他聚合物作为追加成分，例如(甲基)丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物或环氧类聚合物等。尤其是从提高耐风化性、耐热性及耐水性的角度来看，优选使用(甲基)丙烯酸类聚合物和氨基甲酸酯类聚合物等。

在本发明的水性分散体中，相对于 100 重量份(a)成分的丙烯类聚合物和/或改性的丙烯类聚合物，(b)成分的表面活性剂是 1~100 重量份，优选是 51~100 重量份，(c)成分的水是 100~1000 重量份，优选为 200~800 重量份。如果表面活性剂成分小于 1 重量份，那么得到的水性分散体的分散粒子的粒径变大且分散稳定性变差；如果表面活性剂成分大于 100 重量份，那么涂膜的耐水性会变差。如果水成分小于 100 重量份，那么得到的水性分散体中固体含量过高，分散稳定性会变差；如果水成分大于 1000 重量份，那么得到的水性分散体中有效成分的浓度过低，在实际使用上存在问题。

为提高(a)成分的分散稳定性而使用(d)成分的碱性物质的情况下，相对于 100 重量份(a)成分，含有 0.01~10 重量份(d)成分，优选含有 0.1~5 重量份。如果碱性物质成分小于 0.01 重量份，那么分散稳定性的改良效果变得不充分；如果碱性物质成分大于 10 重量份，则由于分散稳定性的改良效果达到饱和，所以即使超过这一限度进行添加也不能期望提高分散稳定性。

本发明中的聚丙烯类水性分散体可以通过使所述丙烯类聚合物分散于水性溶剂中来调制，所述水性溶剂含有根据需要而使用的碱性物质。对于分散方法，没有特别的限制，可以利用下述任一种方法，例如，将丙烯类聚合物与表面活性剂和水一起加到水中使其分散的粉碎法；将溶于有机溶剂中的丙烯类聚合物与表面活性剂和水混合后，除去有机溶剂的方法；使用高速搅拌机进行分散的高速搅拌机法；使用混合器进行分散的方法，所述混合器通过内部剪切力来进行乳化；转相等。相应于所分散的丙烯类聚合物的物性等进行适宜的选择。特别是使用混合器进行分散的方法，所述混合器是通过内部剪切力来进行乳化的，该方法能够使丙烯类聚合物进行更细微的分散、并可以改善分散稳定性，因此优选使用。

本发明的聚丙烯类水性分散体中的分散粒子的平均粒径小于等于 $0.5\ \mu\text{m}$ 时，所形成的涂层的平滑性、与聚烯烃基材的密合性优异，而且，难以发生层分离，贮藏稳定性得到进一步改善，所以是优选的。对于平

均粒径的下限值没有特别的限制，一般为大于等于 $0.01\ \mu\text{m}$ 。

将本发明的聚丙烯类水性分散体用于底漆或涂料用途时，可以向其中配合水以外的亲水性有机溶剂以提高干燥速度或得到质感良好的表面。作为亲水性的有机溶剂，可举出甲醇、乙醇等醇类；丙酮、甲乙酮
5 等酮类；乙二醇、丙二醇等二醇类及其醚类等。

本发明的聚丙烯类水性分散体中，根据需要可以配合使用其他的水性树脂，例如水性丙烯酸树脂、水性氨基甲酸酯树脂、水性环氧树脂、水性醇酸树脂、水性酚醛树脂、水性氨基树脂、水性聚丁二烯树脂、水性硅酮树脂等。另外，也可以配合使用增稠剂、消泡剂、抗氧化剂、耐
10 风化稳定剂、防热剂等各种稳定剂；氧化钛、有机颜料等着色剂；碳黑、铁粉等导电助剂；防腐剂、防霉剂、防锈剂等各种添加剂。而且为了改善与被涂布基材的润湿性，根据需要可以添加少量的有机溶剂。

作为增稠剂，可举出例如，藻酸铵、藻酸钠等藻酸类增稠剂；有机膨润土等矿物增稠剂；聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵、丙烯酸乳液共聚物、
15 交联丙烯酸乳液共聚物等丙烯酸类增稠剂；羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素等纤维素衍生物等。

作为消泡剂，可举出例如，蓖麻油、大豆油、亚麻籽油等植物油；锭子油、流动石蜡等矿物油；硬脂酸、油酸等脂肪酸；油醇、聚乙二醇、辛醇等醇类；乙二醇二硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯等脂
20 肪酸酯；磷酸三丁酯、磷酸辛酯钠等磷酸酯；聚氧亚烷基酰胺等酰胺类；硬脂酸铝、油酸钾、硬脂酸钙等金属皂；二甲基硅、聚醚改性的硅等硅类；二甲胺、聚氧丙烯烷基胺等胺类等。

作为稳定剂，可举出例如，2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、四[亚甲基(3,5-二-4-羟基氢化桂皮酸酯)]甲烷、间十八烷基-3-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)
25 丙酸酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯、1,3,5-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯酚)丁烷等酚类稳定剂；硫代二丙酸二月桂烷基酯、硫代二丙酸二硬脂酰酯等硫类稳定剂；十三烷基磷化物、三壬基苯基磷化物等磷类稳定剂等。而

且,使用的紫外线吸收剂可举出例如 2-羟基-4-辛氧基二苯酮、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、对辛基苯基水杨酸酯等。

本发明其他方式的复合水性乳液组合物中,除了所述(a)~(c)的各成分外,平均每 100 重量份的(a)成分加入 1~5000 重量份的除(a)成分以外的
5 聚合物(e)成分,优选加入 50~1000 重量份。

作为该(e)成分的聚合物,只要不阻碍本发明的目的和效果,没有特别的限定,可举出例如苯乙烯类聚合物、聚酯类聚合物、酚醛树脂类聚合物、(甲基)丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物以及环氧类聚合物等,尤其是,从与基材的密合性、耐水性方面来看,优选使用选自(甲基)丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物以及环氧类聚合物中的至少一种聚合
10 物。

作为所述(甲基)丙烯酸类聚合物,是指①丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其酯的均聚物或共聚物、以及②丙烯改性的醇酸树脂。

作为所述①(甲基)丙烯酸酯的具体例子,可举出:具有碳原子数为
15 1~12 的烷基的(甲基)丙烯酸酯类单体,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯
20 等;或者是具有碳原子数为 6~12 的芳基或芳烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

作为其他的(甲基)丙烯酸酯,可以分别列举:具有含杂原子的、碳原子数为 1~20 的烷基的(甲基)丙烯酸酯类,例如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)
25 丙烯酸-3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸和聚氧化乙烯的加成物等;具有含氟原子的、碳原子数为 1~20 的烷基的(甲基)丙烯酸酯类,例如(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯等;(甲基)丙烯酰胺类单体,例如(甲基)

丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲基胺等。

除上述(甲基)丙烯酸和/或其酯类以外,可以单独或与上述单体一起使用所谓的(甲基)丙烯酸类低聚物。在此,所谓(甲基)丙烯酸类低聚物是指在分子内具有一定的重复单元且在分子内至少含有 1 个(甲基)丙烯酸结构的5 双键的低聚物。这种低聚物也包括被称为大分子单体的、在分子末端具有双键的物质。这些(甲基)丙烯酸类低聚物的重均分子量在几百到5 万的范围内,根据所使用的(甲基)丙烯酸类低聚物的种类、分子量,可以改变所得共聚物的物性。对于这种(甲基)丙烯酸类低聚物的用量,例如每 100 重量份所述(甲基)丙烯酸和/或其酯,通常可以使用 1~80 重量份(甲10 基)丙烯酸类低聚物。

作为(甲基)丙烯酸类低聚物,除了所述大分子单体以外,还可举出己内酯改性的(甲基)丙烯酸类低聚物、末端含羟基的(甲基)丙烯酸类低聚物、低聚酯(甲基)丙烯酸类低聚物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯等。

15 上述②的丙烯酸改性的醇酸树脂通常是指使(甲基)丙烯酸和/或其酯在由多元酸和多元醇经酯化反应制得的醇酸树脂上发生接枝反应而得到的聚合物。

作为用于制造醇酸树脂的多元酸,可举出己二酸、壬二酸、氯菌酸、富马酸、间苯二甲酸、马来酸、邻苯二甲酸、琥珀酸、对苯二甲酸、偏20 苯三酸、癸二酸等。而且,上述这些多元酸既可以组合使用,也可以在多元酸中组合一元酸使用。作为一元酸,可举出桐酸、亚麻酸、亚油酸、油酸、蓖麻油酸、苯甲酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、壬酸、硬脂酸、甲基苯甲酸等。并且,作为用于制造醇酸树脂的多元醇,可举出 α -甲基葡萄糖苷、一缩二季戊四醇、甘油、乙醇酸、季戊四醇、三羟甲基乙烷、25 三羟甲基丙烷、三季戊四醇、山梨糖醇等,可以使用这些原料,通过脂肪酸法、酯交换法等方法来制造醇酸树脂。

按照例如在前面所述的对聚丙烯主链进行改性的项中所述的方法,通过使上述单体在所述的醇酸树脂上进行接枝反应,可以得到本发明中使用的丙烯酸改性的醇酸树脂。

在供给醇酸树脂以进行接枝反应时，优选使用在室温下为液态的树脂或者预先将树脂配成溶液。另外，作为用于配制溶液的溶剂，适合使用(甲基)丙烯酸类单体。

作为如上所述的用于制造(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合方法，可以使用例如溶液聚合、本体聚合、乳液聚合或悬浮聚合等方法，对此没有特别的限定。

为了使溶液聚合或本体聚合得到的(甲基)丙烯酸类聚合物成为水性乳液，可以在存在溶液或不存在溶液的状态下，通过胶体研磨等机械力进行乳化、分散，然后根据需要在减压或大气压下蒸馏除去残留溶剂。

10 使用乳液聚合或悬浮聚合时，能得到水性乳液状态的聚合物，但是可以根据需要进一步浓缩以提高树脂固体成分的浓度。

如上所得到的(甲基)丙烯酸类聚合物的数均分子量是1,000~1,000,000，优选数均分子量是20,000~500,000，其水性乳液的粒径是0.0001~0.5 μm ，其树脂固体成分是15重量%~70重量%，粘度是

15 0.05~50,000mPa·s。

作为在本发明中可以用作(e)成分的氨基甲酸酯类聚合物，可举出使(i)每个分子中平均含2个或2个以上活泼氢的成分和(ii)多异氰酸酯成分反应而得到的氨基甲酸酯聚合物；或者使含异氰酸酯基的预聚物和二醇等扩链剂反应而得到的氨基甲酸酯聚合物，所述含异氰酸酯基的预聚物

20 是在异氰酸酯基过剩的状态下使上述(i)成分及(ii)成分反应而得到的。对于这些氨基甲酸酯类聚合物，也可以使其含有酸成分(酸残基)。

另外，含异氰酸酯基的预聚物的扩链方法可按照公知的方法进行，例如，作为扩链剂使用水、水溶性多胺、乙二醇等，必要时在催化剂存在下，使含异氰酸酯基的预聚物和扩链剂成分进行反应。

25 作为上述(i)成分的在每个分子中平均含有2个或2个以上活泼氢的成分，没有特别的限定，但优选具有羟基活泼氢的化合物。

作为这样的化合物的具体例子，可举出如下化合物。

①二醇化合物：乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、

2,5-己二醇、一缩二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、三环癸烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等。

②聚醚二醇：上述二醇化合物的氧化烯加成物、氧化烯或环状醚(四氢呋喃等)的开环(共)聚合物，例如聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇-丙二醇
5 的(嵌段或无规)共聚物、乙二醇、聚 1,4-丁二醇、聚 1,6-己二醇、聚 1,8-辛二醇等。

③聚酯二醇：在羟基过剩的条件下，使己二酸、琥珀酸、壬二酸、戊二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸等二羧酸(酐)和如上述①中列举的那样的乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、
10 二(羟甲基)环己烷、二(羟乙基)苯、烷基二烷醇胺、间苯二甲基二醇、1,4-二(2-羟基乙氧基)苯、4,4'-二(2-羟基乙氧基)-二苯基丙烷等二醇化合物缩聚而得到的聚合物。具体地可举出乙二醇-己二酸缩合物、丁二醇-己二酸缩合物、1,6-己二醇-己二酸缩合物、乙二醇-丙二醇-己二酸缩合物、二(羟甲基)环己烷和碳原子数为 4~8 的直链二羧酸混合物的缩聚物、或以二醇
15 作为引发剂使内酯开环聚合得到的聚内酯二醇等。

④聚醚酯二醇：将含有醚基的二醇(上述②的聚醚二醇、二甘醇等)或者其与其他二醇的混合物，加入到上述③中列举的那样的二羧酸(酐)中，使氧化烯反应而形成的物质，例如聚 1,4-丁二醇-己二酸缩合物等。

⑤聚碳酸酯二醇：通式 $\text{HO-R-(O-C(O)-O-R)}_x\text{-OH}$ (式中 R 是碳原子数为 1~12 的饱和脂肪酸二醇残基，x 表示分子的重复单元数、通常为 5~50 的整数)所表示的化合物等。这些化合物可以通过如下方法来制得：在羟基过剩的条件下使饱和脂肪族二醇和交换碳酸酯(碳酸二乙酯、碳酸二苯酯等)反应的酯交换法；上述饱和脂肪族二醇和光气反应，或根据需要随后进一步使饱和脂肪族二醇反应的方法等。

25 如上述从①到⑤所列举的化合物可以 1 种或 1 种以上组合来使用。

作为与上述(i)成分反应的(ii)多异氰酸酯成分，可以使用每个分子中平均含有 2 个或 2 个以上的异氰酸酯基的脂肪族、脂环族或芳香族的化合物。

作为脂肪族二异氰酸酯化合物，可举出碳原子数为 1~12 的脂肪族二

异氰酸酯，例如六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯等；作为脂环式二异氰酸酯化合物，可举出碳原子数为4~18的脂环式二异氰酸酯，例如1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基环己烯二异氰酸酯等；作为芳香族异氰酸酯，可举出甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯等。

氨基甲酸酯类聚合物中含有酸残基的情况下，即使不使用表面活性剂或者表面活性剂的量很少，也能使该聚合物分散在水中，因此涂膜的耐水性可期待变好。作为酸残基的含量，以氨基甲酸酯类聚合物的酸值计为25~150(mgKOH/g)，优选在30~100(mgKOH/g)的范围。如果酸值小于25，则水分散性易变得不充分，多数情况下需要与表面活性剂并用；另一方面，如果酸值大于150，则涂膜的耐水性有变差的倾向。

在氨基甲酸酯类聚合物中引入酸基的方法，没有特别的限制，可以使用以往所用的方法，优选如下方法：例如通过将二羟甲基链烷酸与上述②到④中所记载的二醇成分的一部分或全部进行置换，预先向聚醚二醇、聚酯二醇、聚醚酯二醇等中引入羧基的方法；或者通过混合使用上述①或⑤中的二醇成分和二羟甲基链烷酸从而引入酸基的方法。这里所使用的二羟甲基链烷酸，可举出例如二羟甲基醋酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等。

本发明中使用的氨基甲酸酯类聚合物的数均分子量是1000~1,000,000，优选数均分子量是20,000~200,000。

如上所述的氨基甲酸酯类聚合物能够得到水性乳液，或者可以进行水分散。对于这样的氨基甲酸酯类聚合物的水性乳液，通常其粒径是0.001~0.5 μm ，其树脂固体成分是15重量%~70重量%，其乳液粘度是0.05~10,000mPa·s。

本发明中可以作为(e)成分使用的环氧类聚合物是指每个分子中具有1个或1个以上环氧基的聚合物，例如通过在碱存在下使多元酚与环氧氯丙烷反应而可制得的酚的多元缩水甘油醚、以及使这种酚的多元缩水甘油醚和上述多元酚反应而得到的含环氧基的聚合物等。

作为这里可以使用的多元酚，可举出例如二(4-羟苯基)-2,2-丙烷、

4,4'-二羟基二苯酮、二(4-羟苯基)-1,1-乙烷、二(4-羟苯基)-1,1-异丁烷、二(4-羟基-叔丁基-苯基)-2,2-丙烷、二(2-羟萘基)甲烷、1,5-二羟基萘等。

也可以使用对所述酚核上的部分或全部双键加氢而得到的加氢化合物来代替这些多元酚。

- 5 作为环氧类聚合物，也可以使用酚类酚醛树脂的聚缩水甘油醚及多元醇的聚缩水甘油醚。作为所述多元醇，可举出例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,4-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、丙三醇、二(4-羟基环己基)-2,2-丙烷、山梨糖醇等。

10 在本发明中，作为环氧类聚合物，也可以使用含环氧基的丙烯酸类聚合物，该聚合物是使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯这样的含环氧基的单体与其他聚合性不饱和单体共聚而得到的，所述其他聚合性不饱和单体例如有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸酞胺、(甲基)丙烯腈、苯乙烯等。而且，还可以使用环氧化聚丁二烯、环氧化聚环链烯等。

- 15 本发明中用作(b)成分的环氧类聚合物的分子量及环氧当量没有特别的限定，一般可以使用数均分子量在 300~100,000、优选 320~50,000 的范围的环氧类聚合物，或环氧当量在 100~4000(eq/g)、优选 150~2000(eq/g)的范围的环氧类聚合物。

20 另外，使环氧类聚合物成为水性乳液时，也可以按照上述丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物的项中所述的方法来进行，得到的环氧类聚合物的水性乳液通常其粒径是 0.0001~1 μm ，树脂固体成分是 15 重量%~70 重量%，乳液粘度是 0.05~50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

25 如果(e)成分的聚合物含量小于 1 重量份，则由复合水性乳液得到的涂膜的物性具体地如涂膜的强度、耐水性、耐风化性、耐擦伤性、耐溶剂性易变得不充分；另一方面，如果大于 5000 重量份，则与聚烯烃类基材的密合性和附着性有不充分的倾向。

作为在组合物中加入(e)成分的方法，可以在分散前的(a)成分中加入(e)成分，然后进行上述的分散处理；也可以预先使(e)成分水分散于含(a)~(c)成分(及根据需要加入的(d)成分)的分散液中来加入(e)成分。

另外，在(e)成分使用具有羟基、环氧基等反应性基团的聚合物、且(a)成分使用经羧酸改性的丙烯类聚合物时，在两者之间有时会形成化学键，这时形成的涂膜的均一性会提高，所以是更优选的。

将本发明的聚丙烯类水性分散体涂布于成型品的表面，从而能够用作底漆等以改善墨水及涂料对其表面的附着性、耐水性及耐汽油性等涂膜性能，所述成型品的基材主成分是 α -烯烃(共)聚合物以及其他的聚合物。特别是，本发明的聚烯烃类水性分散体可以适用于如下成型品，例如由高压法聚乙烯、中低压法聚乙烯、聚丙烯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚-1-丁烯、聚苯乙烯等 α -烯烃聚合物；乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丁烯共聚物、丙烯·丁烯共聚物等 α -烯烃共聚物等所形成的成型品。

其中，作为基材，特别优选结晶性聚丙烯。

<II>基材(B)

本发明中所用的基材(B)是结晶性聚丙烯的成型体。这里，所谓结晶性聚丙烯是指由丙烯均聚物和/或丙烯·乙烯嵌段共聚物等形成的成型体，所述丙烯·乙烯嵌段共聚物是由丙烯均聚物部分和丙烯·乙烯共聚物部分形成的。

(II-1)结晶性聚丙烯

丙烯均聚物及丙烯·乙烯嵌段共聚物的熔体流动速率(MFR)优选大于等于2g/10分，更优选为10~300g/10分，特别优选为25~200g/10分。

如果所述丙烯·乙烯嵌段共聚物以及丙烯均聚物的MFR小于2g/10分，则流动性有不充分的倾向。相反，如果MFR特别高，则机械物性变差，因此不是优选的。

所述丙烯·乙烯嵌段共聚物的MFR可以在聚合时调节，或者在聚合后用二酰基过氧化物、二烷基过氧化物等有机过氧化物来调节。

丙烯·乙烯嵌段共聚物是含有结晶性聚丙烯部分(a单元部)和乙烯·丙烯无规共聚物部分(b单元部)的丙烯·乙烯嵌段共聚物。

所述a单元部通常是通过丙烯均聚、或者是根据情况在丙烯中共聚合少量的其他 α -烯烃而得到的。

a单元部的聚丙烯均聚物的MFR优选大于等于10g/10分，更优选为

15~500g/10分,进一步优选为20~400g/10分,特别优选为40~300g/10分。

如果所述丙烯·乙烯嵌段共聚物的丙烯均聚物部分(a单元部)的MFR小于10g/10分,则流动性有变得不充分的倾向。相反,如果MFR特别高,则机械物性有变差的倾向。

- 5 另一方面,所述b单元部是通过丙烯和乙烯的无规共聚而得到的橡胶状成分。

所述丙烯·乙烯共聚物部分(b单元部)的丙烯含量优选为30重量%~85重量%,更优选为40重量%~80重量%,最优选为50重量%~75重量%。如果共聚物部分的丙烯含量超出所述范围,则其分散性变差、玻璃
10 化转化温度升高等,会使冲击特性有变差的倾向。

丙烯·乙烯共聚物部分的丙烯含量可以通过在丙烯·乙烯共聚物部分聚合时控制丙烯和乙烯的浓度比来进行调整。

对于所述丙烯·乙烯共聚物部分的分子量,没有特别的限制,但考虑到分散性及耐冲击性,重均分子量(Mw)优选为20万~300万,更优选
15 为30万~250万,最优选为40万~200万。

对于a单元部、b单元部的量没有特别的限制,一般a单元部的量优选小于等于全部聚合量的95重量%,更优选50重量%~95重量%,最优选60重量%~90重量%;b单元部的量优选大于等于全部聚合量的5重量%,更优选5重量%~50重量%,最优选10重量%~40重量%。

- 20 如果b单元部的量小于所述范围值,则作为嵌段共聚物所期望的耐冲击性往往会变得不充分,如果大于所述范围值,则刚性、强度及耐热性往往会不足,因此不是优选的。

在本发明中,所述共聚物部分的量可以用升温洗提分离法来测定。即,用邻位二氯苯萃取时,在小于等于100℃不会洗提出a单元部,而b
25 单元部容易地被洗提出来。因此,对于制成的聚合物,可以根据所述的邻位二氯苯萃取分析来判定丙烯·乙烯嵌段共聚物的组成。

对于丙烯·乙烯共聚物部分的量,通过聚合时间等来控制丙烯均聚物部分的聚合量与丙烯·乙烯共聚物部分的聚合量的比值,从而可以调整丙烯·乙烯共聚物部分的量。

丙烯均聚物、和/或由丙烯均聚物部分和丙烯·乙烯共聚物部分形成的丙烯·乙烯嵌段共聚物的制造方法没有特别的限定，可以从公知的方法、条件中适宜地选择。

作为丙烯的聚合催化剂，一般使用高立体规整性催化剂。可举出例如：用有机铝化合物还原四氯化钛，再用各种供电子体和受电子体进行处理，将得到的三氯化钛组合物与有机铝化合物和芳香族羧酸酯组合而形成的催化剂(参考特开昭 56-100806 号、特开昭 56-120712 号、特开昭 58-104907 号公报)；以及使卤化镁与四氯化钛和各种供电子体接触而形成的载负型催化剂(参考特开昭 57-63310 号、特开昭 63-43915 号、特开昭 63-83116 号公报)等。而且，还可举出如 WO-91/04257 号公报中所示的茂金属类催化剂。另外，被称为茂金属催化剂的催化剂可以不含铝氧烷(alumoxane)，但是优选茂金属化合物和铝氧烷组合而形成的催化剂、即所谓的卡明斯基(Kaminsky)型催化剂。

丙烯·乙烯嵌段共聚物可以通过如下方法得到，在上述催化剂存在下，应用气相聚合法、液相本体聚合法、浆液聚合法等制造工艺，先使丙烯均聚，接着使丙烯和乙烯进行无规聚合。为了得到具有所述熔融特性(MFR)等的丙烯·乙烯嵌段共聚物，优选采用浆液聚合法、气相流化床法进行多步聚合。也可以通过使丙烯进行多步均聚、接着使丙烯和乙烯进行无规聚合的方法来得到丙烯·乙烯嵌段共聚物。在 b 单元部含量多的丙烯·乙烯嵌段共聚物的制造中，特别优选气相流化床法。

丙烯均聚物可以通过在上述催化剂存在下应用气相聚合法、液相本体聚合法、浆液聚合法等制造工艺，使丙烯均聚而得到。为了得到具有所述熔融特性(MFR)的丙烯均聚物，优选采用浆液聚合法、气相流化床法，进行多步聚合。

对于本发明的丙烯·乙烯嵌段共聚物及丙烯均聚物的机械物性，其弯曲弹性率优选为大于等于 300MPa，更优选为 500~3000MPa，最优选为 1000~2000MPa。如果超出所述范围，则其刚性会变差，从而不适合用作结构材料。

伊估德(IZOD)冲击强度优选大于等于 1kJ/m²，更优选为 2~100kJ/m²，

进一步优选为 $5\sim 80\text{kJ/m}^2$ ，特别优选为 $8\sim 60\text{kJ/m}^2$ 。如果小于所述范围值，则耐冲击性变差，从而不适合用作结构材料。

(II-2)无机填料成分

用于本发明的基材(B)可以含有无机填料成分。通过在结晶性聚丙烯
5 中配合无机填料成分，能够提高成型体的弯曲弹性率、刚性等机械性能。
具体来说，无机填料成分可以是滑石、云母、蒙脱石等片状填料；短纤维
的玻璃纤维、长纤维的玻璃纤维、碳纤维、酰胺纤维、氧化铝纤维、
硼纤维、针状结晶硅酸钙（ゾノライト）等纤维状填料；钛酸钾、羟基
10 硫酸镁、氮化硅、硼酸铝、碱性硫酸镁、氧化锌、ワラストナイト、碳
酸钙、碳化硅等针状(晶须)填料；沉降性碳酸钙、重质碳酸钙、碳酸镁等
粒状填料；玻璃珠那样的球状填料。还可以使用锌白、钛白、硫酸镁等
无机填料或者颜料。其中，从物性和成本相平衡的角度来看，优选滑石、
云母、玻璃纤维、晶须。以下对滑石、玻璃纤维、云母等特别优选的填
料进行详细说明。

15 (1)滑石

滑石的平均粒径通常小于等于 $10\mu\text{m}$ ，优选为 $0.5\sim 8\mu\text{m}$ ，更优选为
 $1\sim 7\mu\text{m}$ 。

该平均粒径可以通过从粒度累积分布曲线读取的累积量为 50 重量%
的粒径值来求得，所述粒度累积分布曲线是通过激光衍射法(例如堀场制
20 作所制 LA920W)或液层沉降方式透光法(例如岛津制作所制 CP 型等)测定
的。本发明的粒径值是用上述方法测定的平均粒径值。

这些滑石通过将天然出产的滑石进行机械微粉碎，再将得到的粉碎
物进一步精密地分级而得到。而且，也可以对一次粗分级后的粉碎物进
一步进行分级。

25 作为机械粉碎方法，可举出使用颚式破碎机、锤式碎石机、辊式破
碎机、筛磨机、喷射粉碎机、胶体研磨机、辊磨机、振动研磨机等粉碎
机的方法。

为了调节到本发明中所示的平均粒径，用旋流器、旋风气体分离器、
微型分离器、循环气体分离器、锐截止分离器等装置，对这些经粉碎的

滑石进行一次或反复多次湿式或干式分级。在制造本发明的滑石时，优选在粉碎成一定粒径后再用锐截止分离器进行分级操作。

为了提高与聚合物的附着性或分散性，可以用接枝各种有机钛酸酯类偶联剂、有机硅烷偶联剂、不饱和羧酸或其酸酐后的改性的聚烯烃、
5 脂肪酸、脂肪酸金属盐、脂肪酸酯等对上述的滑石进行表面处理，使用其处理后的滑石。

(2)玻璃纤维

作为玻璃纤维，一般使用短玻璃丝，这些短玻璃丝的长度通常是3~50mm，纤维的直径是3~25 μm ，优选是8~14 μm 。这种短玻璃丝优选
10 使用经硅烷类化合物进行表面改性后的以及用聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚氨酯、环氧树脂或烯烃类成分等集束剂等进行表面处理后的玻璃丝。

作为所述硅烷类化合物，可举出例如，乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -异丁烯氧丙基三甲氧基硅烷、 β -(2,4-环氧基环己基)乙氧基甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -
15 氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2-氨乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷等。

另一方面，作为集束剂的烯烃类成分，可举出不饱和羧酸改性的聚烯烃或聚烯烃的低聚物等。作为不饱和羧酸可举出上述物质，作为聚烯烃低聚物可举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、丙烯·乙烯嵌段共聚物、乙
20 烯·丁烯共聚物、乙烯·戊烯共聚物等低聚物。

在本发明中，根据需要，配合不饱和羧酸和/或其衍生物以使聚丙烯树脂和玻璃纤维间界面粘接，从而提高机械强度。其对本发明中的玻璃纤维的分散性几乎没有贡献，但是在进一步提高机械强度的情况下需要进行配合。作为这些不饱和羧酸和/或其衍生物，可举出例如马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、柠康酸、
25 当归酸、山梨酸等；以及这些不饱和羧酸的金属盐、酰胺、酰亚胺、酯等。优选单独使用这些不饱和羧酸和/或其衍生物、或使用经其衍生物改性的聚烯烃树脂，特别优选以聚丙烯树脂为基体进行改性后的物质，并且优选改性率为0.1重量%~10重量%。

(3)云母

对于云母,优选其平均粒径为 $2\sim 100\mu\text{m}$ 、平均长宽比大于等于10,特别优选其平均粒径为 $2\sim 80\mu\text{m}$ 、平均长宽比大于等于15。如果使用平均粒径大于上述范围值的云母,则成型品的耐擦伤性、外观、冲击强度
5 变差;如果平均粒径小于上述范围值,则分散变差,成型品的耐擦伤性、外观和冲击强度下降。该云母可以是白云母、金云母、黑云母等任一种云母,其中优选金云母、白云母,特别优选白云母。

云母的制造方法没有特别的限定,可以基于上述的滑石的制造方法来制造,其中优选用于干式粉碎·湿式分级或湿式粉碎·湿式分级方式来
10 制造,特别优选湿式粉碎·湿式分级方式。可以对这些填料用表面活性剂、偶联剂等进行表面处理。经表面处理后的填料具有能进一步提高成型品的强度、耐热刚性的作用。

对于无机填料成分的用量,可以根据成型品的目的和用途从较大的范围进行选择,相对于100重量份的结晶性丙烯聚合物,其用量优选为
15 $1\sim 80$ 重量份,更优选为 $2\sim 75$ 重量份,特别优选为 $5\sim 60$ 重量份。通过像这样来含有无机填料成分,能够改善弯曲弹性率,使其达到优选大于等于 1000MPa ,更优选 $1500\sim 10000\text{MPa}$,特别优选 $2000\sim 8000\text{MPa}$ 。而且,能够改善IZOD冲击强度,使其达到优选大于等于 1kJ/m^2 ,更优选 $2\sim 80\text{kJ/m}^2$,特别优选 $4\sim 60\text{kJ/m}^2$ 。

20 (II-3)弹性体成分

用于本发明的基材(B)还可以含有弹性体成分。通过在结晶性聚丙烯中配合弹性体成分,能够提高成型体的耐冲击强度。

作为弹性体成分,可举出乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶、乙烯· α -烯烃·非共轭二烯烃共聚物橡胶、含苯乙烯的热塑性弹性体等。作为具
25 体例子,可举出乙烯·丙烯共聚物橡胶、乙烯·1-丁烯共聚物橡胶、乙烯·1-己烯共聚物橡胶、乙烯·1-辛烯共聚物橡胶等乙烯· α -烯烃共聚物橡胶;乙烯·丙烯·乙叉基降冰片烯共聚物橡胶(EPDM)等乙烯· α -烯烃·非共轭二烯烃共聚物橡胶;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段体的氢化物(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段体的氢化物(SEPS)等含苯乙烯的热塑性

弹性体。这些橡胶弹性体可按下文所述进行制造。

如果从本发明的主要用途即汽车外装饰材料的角度来考虑，这些弹性体成分的熔体流动速率(230℃，荷重 2.16kg)优选为 0.5~150g/10 分，更优选为 0.7~100g/10 分，特别优选为 0.7~80g/10 分。所述弹性体成分不必
5 一定为 1 种，也可以是 2 种或 2 种以上的混合物。

[乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶]

乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶中 α -烯烃单元的含量通常是 15 重量%~70 重量%，优选是 20 重量%~55 重量%。如果 α -烯烃单元的含量远小于上述范围值，则冲击强度变差；另一方面，如果远大于上述范围值，
10 则不仅刚性下降，而且弹性体将难以保持颗粒状，从而在制造树脂组合物时生产操作性显著下降，因此是不适合的。

作为 α -烯烃，可举出碳原子数为 3~20 的 α -烯烃，具体来说，可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯等。其中，优选丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚
15 烯、1-辛烯。

所述乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶的 MFR(230℃，荷重 21.18N)通常是 0.01~100g/10 分，特别优选是 0.1~100g/10 分。而且，密度通常是 0.85~0.90g/cm³特别优选是 0.86~0.89g/cm³。

对于乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶，当 MFR 小于 0.01g/10 分时，在
20 形成树脂组合物过程中混炼时得不到充分的分散，从而会引起冲击强度的下降。另一方面，当 MFR 大于 100g/10 分时，由于共聚橡胶自身的韧性不足，所以冲击强度还是会下降。另外，当密度大于 0.90g/cm³ 时，冲击强度变差；当密度小于 0.85g/cm³ 时，其自身的颗粒化会变得困难。所述乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶优选使用下文所述的钒化合物或者如
25 WO-91/04257 号公报等中所揭示的茂金属类的催化剂来制造。

其中， α -烯烃的含量是通过红外光谱分析法或 ¹³C-核磁共振法等常用方法来测定的值。密度是根据 JIS-K7112 而测定的值。

作为乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶的聚合方法，可举出例如气相流化床法、溶液法、浆液法、高压聚合法等，而且可以与少量的例如双环戊

二烯、乙叉基降冰片烯等二烯成分共聚。

作为聚合催化剂，可举出如卤化钛这样的钛化合物、钒化合物、如烷基铝-镁络合物、烷基烷氧基铝-镁络合物这样的有机铝-镁络合物与烷基铝或烷基铝氯化物等有机金属化合物相组合而形成的所谓的齐格勒催化剂；或者如 WO-91/04257 号公报等所揭示的茂金属类催化剂。另外，被称为茂金属类催化剂的催化剂也可以不含有铝氧烷，但优选由茂金属化合物和铝氧烷相组合而形成的催化剂，即卡明斯基催化剂。

作为聚合方法，可以采用气相流化床法、溶液法、浆液法等制造工艺来进行聚合。

10 这样的乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶有各种市售品。例如市售的乙烯·丙烯橡胶有 JSR EP02P、EP07P、EP912P、EP57P 等(以上是 JSR 社生产的)、乙烯· α -烯烃共聚物(タフマー) P0180、P0480、P0680 等(以上是三井化学社生产的)，市售的乙烯·丁烯橡胶有 JSR EBM2041P、EBM2011P、EBM3021P 等(以上是 JSR 社生产的)、乙烯· α -烯烃共聚物
15 A4085、A4090、A20090 等(以上是三井化学社生产的)，市售的其他乙烯·1-辛烯橡胶有 EG8150、EG8100、EG8200(以上是杜邦(デュポンダウ)弹性体社生产的，商品名“エンゲージ”)等。

[含苯乙烯的热塑性弹性体]

本发明中所使用的含苯乙烯的热塑性弹性体含有 5 重量%~60 重量%
20 的聚苯乙烯部分，优选含有 10 重量%~30 重量%。如果聚苯乙烯的含量超出上述范围，则耐冲击性变得不充分。所用的所述弹性体的 MFR(230℃，荷重 21.18N)为 0.01~100g/10 分，优选为 0.1~50g/10 分。如果 MFR 超出上述范围，则耐冲击性还是会变得不充分。

作为所述含苯乙烯的热塑性弹性体的具体例子，可举出苯乙烯·乙烯/丁烯·苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)。其是由聚苯乙烯嵌段单元和聚乙烯/丁烯橡胶嵌段单元形成的热塑性弹性体。在这种 SEBS 中，作为硬链段的聚苯乙烯嵌段单元形成物理交联(域)，并作为橡胶嵌段单元的交联点而存在，存在于该聚苯乙烯嵌段单元间的橡胶嵌段单元是软链段，其具有橡胶弹性。

作为 SEBS 中片段的比例, 优选含有 10 摩尔%~40 摩尔%的聚苯乙烯单元。另外, 由苯乙烯导出的单元的含量是用红外光谱分析法、¹³C-核磁共振法等常用方法测得的值。

这种 SEBS 具体可以通过例如特公昭 60-57463 号公报等中记载的公
5 知方法来制得。

这些含苯乙烯的热塑性弹性体可以用一般的阴离子活性聚合来制造。其方法有: 依次聚合苯乙烯、丁二烯、苯乙烯, 制成三嵌段体后, 进行加氢的方法(SEBS 的制造方法); 先制成苯乙烯-丁二烯的二嵌段共聚物, 然后用偶联剂制成三嵌段体, 再进行加氢的方法。而且, 也可以用
10 异戊二烯代替丁二烯来制造苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段体的氢化物(SEPS)。

作为这种 SEBS, 可以使用市售品如 Kraton G1650、G1652、G1657(Kratonpolymers 社生产)、Tuftec(旭化成社生产)等。

本发明中所使用的 SEBS 已知是苯乙烯·丁二烯类嵌段共聚物
15 SBS(苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物)的氢化物。在本发明中, 还可以与 SEBS 一起使用 SBS 及其他的苯乙烯·共轭二烯烃类共聚物或者这些共聚物的完全或不完全氢化物。

作为这种苯乙烯·共轭二烯烃类共聚物, 具体可举出 SBR(苯乙烯·丁二烯无规共聚物)、SBS、PS-聚异丁烯嵌段共聚物、SIS(苯乙烯·异丁烯·
20 乙烯嵌段共聚物)以及 SIS 加氢共聚物(SEPS)等。更具体地可举出 Kraton(Kratonpolymers 社生产)、キヤリブレックス TR(Kratonpolymers 社生产)、Solprene(フィリップスベトロリアム社生产)、ユーロブレン SOLT(アニッチ社生产)、Tufprene(旭化成社生产)、Solprene-T(日本橡胶社生产)、JSRTR(JSR 社生产)、电化 STR(电化学社生产)、クインタック
25 (日本ゼオン社生产)、クレトン G(クレトンポリマーズ社生产)、Tuftec(旭化成社生产)等。

在本发明中, 作为弹性体成分, 可以各自单独使用所述的乙烯· α -烯烃无规共聚橡胶以及含苯乙烯的热塑性弹性体, 也可以将它们进行适宜地组合使用。弹性体成分的用量可以根据成型品的目的和用途从较大

的范围来选择, 相对于 100 重量份的结晶性丙烯聚合物, 其用量优选是 1~90 重量份, 更优选是 2~75 重量份, 特别优选是 5~60 重量份。通过像这样来含有弹性体成分, 能够改善 IZOD 冲击强度, 使其达到优选大于等于 5kJ/m^2 , 更优选 $10\sim 100\text{kJ/m}^2$, 特别优选 $15\sim 80\text{kJ/m}^2$ 。

5 (II-4)其他成分

另外, 在不显著损害本发明效果的范围内, 除上述以外, 本发明的基材(B)还可以含有任意的添加剂或配合成分。具体可举出: 着色用的颜料, 酚类、硫磺类、磷类等防氧化剂, 防静电剂, 受阻胺等光稳定剂, 紫外线吸收剂, 有机铝·滑石等各种成核剂, 分散剂, 中和剂, 发泡剂, 10 铜毒抑制剂, 流平剂, 阻燃剂, 除了上述丙烯类嵌段共聚物以外的其他各种树脂例如聚乙烯树脂等配合材料。

更详细地说, 可举出季戊四醇基-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-异氰脲酸酯、三甘醇-二[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]等酚类抗氧化剂; 三(2,4-二-叔丁基苯基)磷化物、二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二磷化物、四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基二磷氮化物等磷类抗氧化剂; 二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂酰硫代二丙酸酯、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-羟基-4-正辛氧基二苯酮等紫外线吸收剂; 二 20 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、聚{[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基] {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}}、二(1-辛基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、2,4-二-叔丁基苯基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等耐风化稳定剂; 25 甘油单硬脂酸酯等防静电剂。

(II-5)聚丙烯树脂组合物的制造方法

构成本发明的基材(B)的丙烯类树脂组合物的制造方法没有特别的限定, 可以用以往公知的方法, 并且根据需向丙烯类树脂中配合上述

配合成分，然后通过混合以及熔融混炼来进行制造。

在本发明中，将所述必要成分即结晶性聚丙烯以及根据需要而使用的任意成分等，按照上述配合比例进行配合，然后用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里混炼机、辊式混炼机、布拉本德塑性变形自计器、
5 捏和机等常用的混炼机，进行混炼、造粒，从而可以得到构成本发明基材(B)的丙烯类树脂组合物。

这时，优选可使各成分良好地分散的混炼和造粒方法，一般使用双螺杆挤出机来进行混炼和造粒。在该混炼和造粒过程中，可以同时混炼上述各成分的配合物，而且为了提高性能也可以采用分批混炼各成分的方法。
10

(II-6)聚丙烯成型体的制造及其用途

使用上述聚丙烯树脂组合物，通过公知的各种方法进行成型，可以制得本发明的基材(B)。通过例如注射模塑成型(包含气体注射模塑成型)、压缩成型、注射压缩成型(press injection)、挤出成型、中空成型、旋转成
15 型、压延成型、吹塑成型、单轴拉伸膜成型、双轴拉伸膜成型等进行成型，能够得到各种成型体。其中，优选由注射模塑成型、压缩成型、注射压缩成型而得到的成型体，尤其是考虑生产率等，特别优选注射模塑成型。

在本发明中，基材可以是还含有导电性碳的导电性聚丙烯类树脂组合物的成型体，优选使用该成型体的表面光泽度(JIS-K7105，入射角为
20 60°)大于等于30%的成型体。

(II-7)导电性碳

将本发明基材(B)中用的导电性碳配合在聚丙烯类树脂组合物中，从而得到导电性聚丙烯类树脂组合物，从涂饰面的表面品质来看，要求其
25 成型体表面的光泽度大于等于30%。光泽度小于30%时，为了维持涂饰后涂膜表面的光泽感，必须增大涂膜的膜厚，从涂饰效率的角度来看不是优选的。对于不含无机填料成分的聚丙烯类树脂成型体，优选其光泽度大于等于50%，更优选大于等于60%。而且，对于含有无机填料和/或弹性体的聚丙烯类树脂成型体，优选其光泽度大于等于32%，更优选大

于等于 35%。

由于在聚丙烯类树脂组合物中配合导电性碳，使成型体表面的光泽度降低，因此，从光泽度的角度考虑，优选导电性碳的配比少；另一方面，为了实现静电涂饰，希望基材具有高导电性。从这一观点来看，为了提高基材的导电性和光泽度的平衡，就导电性碳的特性而言，优选所谓的高导电率，从而以少配比而实现高度导电性。对于基材的导电性，可以调整导电性碳的配合量以使体积固有阻抗值优选小于等于 $10^{11} \Omega \text{ cm}$ ，更优选在 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ 的范围。

为了显示出这样的高导电效率，碳黑的必要结构是，其粒径优选为 10~100nm，更优选为 10~50nm；DBP 吸收量优选为 50~900ml/100g，更优选为 100~600ml/100g；比表面积优选为 $100 \sim 1500 \text{ m}^2/100\text{g}$ ，更优选为 $500 \sim 1500 \text{ m}^2/100\text{g}$ 。如果粒径、DBP 吸收量、比表面积分别超出上述范围，则结构的构建变得不充分，或者碳单体的导电性下降，或者碳粒之间的相互作用增大，其结果是，导电性碳的分散性有下降的趋势，或者树脂组合物的导电效率、流动性有下降的趋势，所以不是优选的。

这里，粒径采用透过型电子显微镜来测定。根据 JIS-K6221 标准，用邻苯二甲酸二丁酯吸收值测定仪来测定 DBP 吸收量。根据液氮吸附法 (ASTM D3037) 来测定比表面积。

如果满足上述结构条件，这种碳黑可以使用市售碳黑，例如凯嵌碳国际(ケツチエンブラックインターナショナル)社生产“凯嵌 EC”、“EC600JD”等。可以使用 1 种碳黑，也可以根据需要并用 2 种或 2 种以上碳黑。关于导电性碳的配比，只要成型体表面的光泽度大于等于 30%，就没有特别的限定，相对于 100 重量份的结晶性聚丙烯，通常使用 0.1~25 重量份、优选 0.5~20 重量份、更优选 1~18 重量份的导电性碳。

用与上述同样的方法，能够得到这种组合物成型体。

本发明的丙烯类树脂涂饰成型体由于不含有氯等卤素，环境负荷小，涂膜密合性优异，并且具有刚性、耐冲击性优越的物性平衡。

本发明的丙烯类树脂涂饰成型体，特别是被薄壁化、高功能化、大型化的各种成型品，作为各种工业部件领域用的成型材料，具有十分实

用的性能。所述成型品例如有，保险杠、仪表盘、微调器(trim)、覆盖层等汽车部件；电视机外壳、洗衣机槽、冰箱部件、空调部件、吸尘器部件等家用电器部件；马桶座圈、马桶盖、水箱等厕所周围的部件；浴槽、浴室墙壁、天棚等部件；排水管等浴室周围的部件等。

- 5 而且，应用本发明的聚烯烃类水性分散体的成型品，可以是采用注射模塑成型、压缩成型、中空成型、挤出成型、旋转成型等公知的成型方法中的任意一种方法，将上述各种聚合物进行成型而得到的成型品。

作为将本发明的聚丙烯类水性分散体应用于成型品表面的方法，适合的有喷涂，例如用喷枪喷涂在成型品的表面。对成型品的涂布可以在
10 常温进行，涂布后可以通过自然干燥或加热强制干燥等适宜的方法进行干燥，形成涂膜。

如上所述，在成型品的表面涂布本发明的水性分散体并使其干燥后，可以采用静电涂饰、喷镀涂饰、刷涂等方法在该成型品的表面涂布涂料。涂料的涂布可以通过打底漆后再涂布面饰层的方法来进行。涂布涂料后，
15 采用通过电阻丝、红外线、高频等加热的常用方法，使涂膜固化，从而能够得到在表面具有期望的涂膜的成型品。固化涂膜的方法可根据成型品的材料、形状、所使用的涂料的性状等进行适宜地选择。

并且，本发明的聚丙烯类水性分散体能够发挥优异的附着性、剥离强度及耐水性等特性，除作为上述底漆的用途以外，还可以应用于广泛的用途，例如可以用作以聚烯烃为基材的各种成型品、薄膜及薄片用的
20 墨水、涂料、粘合剂用树脂。

下面，通过实施例对本发明进行详细的说明，但是只要不超出本发明的要旨，并不局限于以下各实施例。

实施例

25 实施例 1

1. 聚丙烯的合成

[制造例 1]

(1)二氯代[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-萘基)]
钨的合成

(1)-1 配位体的合成

将 2-甲基萘(4.01g)溶解于四氢呋喃(56ml)中, 用冰浴冷却到 0℃后, 在相同温度下滴加 24.8ml 的甲基锂的乙醚溶液(1.14mol/l)。滴加结束后, 撤去冰浴并搅拌 2 小时。将该溶液缓慢地滴加到已用冰浴冷却到 0℃的二甲基甲硅烷基二氯化物(34.0ml, 0.280mol)的四氢呋喃溶液(140ml)中。滴加结束后, 撤去冰浴并搅拌 3 小时, 然后减压蒸馏除去溶剂及未反应的二甲基甲硅烷基二氯化物。加入四氢呋喃(80ml)并冷却到 0℃, 缓慢滴加环戊二烯合钠(2.1mol/l, 26.9ml, 56.5mmol), 滴加结束后, 室温下搅拌 12 小时。搅拌结束后, 加入水, 用二乙醚萃取出目的化合物。用硫酸镁脱去萃取溶液中的水分后, 通过干固, 得到目的配位体的非精制品。用以正己烷为洗脱溶剂的硅胶柱色谱精制该非精制品, 由此得到收率是 79%的目的配位体(6.29g)。

(1)-2 络合物的合成

将在(1)-1 中得到的配位体(6.29g)溶解于四氢呋喃(100ml)中, 用冰浴冷却到 0℃。在同样的温度下, 向其中缓慢滴加正丁基锂的正己烷溶液(1.56mol/l, 28.4ml)。滴加结束后, 撤去冰浴并搅拌 3 小时, 然后减压蒸馏除去溶剂。向蒸馏后得到的残渣中加入甲苯(60ml), 然后冷却到-78℃。接着向其中缓慢添加已冷却到-78℃的四氯化铅(7.17g)的甲苯(140ml)悬浊液。之后, 撤去冷却浴并搅拌一整夜。搅拌结束后, 用 G3 砂芯漏斗过滤反应液。用甲苯进一步洗净砂芯漏斗上的固体, 通过浓缩滤液, 得到褐色粉末。用热的正己烷(180ml×3 次)从该褐色粉末中萃取出目的络合物。干固萃取溶液后, 用正己烷(20ml×5 次)悬浊洗涤所得到的固体, 再通过减压干燥, 最后得到目的物二氯代[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2,4-二甲基-4H-1-萘基)]铅(2.09g)(收率 25%)。

制得的络合物的 ^1H -核磁共振数据如下:

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.85(s,3H), 0.86(s,3H), 1.47(d,J=7.1Hz,3H), 2.25(s,3H), 3.42-3.52(m,1H), 5.42(dd,J=4.7,10.1Hz,1H), 5.80-5.85(m,2H), 5.90-5.95(m,1H), 6.16-6.20(m,2H), 6.65(d,J=11.4H), 6.80-6.85(m,1H), 6.98-7.02(m,1H)。

(2)粘土矿物的化学处理

在 1,000ml 的圆底烧瓶中加入脱盐水(110ml)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22.2g)以及硫酸(18.2g), 搅拌使其溶解。在该溶液中, 使市售的造粒蒙脱土(水泽化学社生产的ベンクレイ SL, 16.7g)分散, 升温 2 小时达到 100°C , 并在 100°C 搅拌 2 小时。然后, 冷却 1 小时使其达到室温, 过滤得到的浆液并回收湿滤渣。将回收的滤渣放入 1,000ml 圆底烧瓶中, 用脱盐水(500ml)再次浆液化, 并进行过滤。该操作反复进行 2 次。在氮氛围气下, 于 110°C 将最终得到的滤渣干燥一整夜, 得到经化学处理的蒙脱土(13.3g)。

(3)聚合

向由制造例 1(2)中得到的经化学处理的蒙脱土(0.44g)中, 加入三乙基铝的甲苯溶液(0.4mmol/ml, 2.0ml), 于室温搅拌 1 小时。在该悬浊液中加入甲苯(8ml), 搅拌后除去上清液。该操作反复进行 2 次后, 加入甲苯, 得到粘土浆液(浆液浓度=99mg 粘土/ml)。

用另一烧瓶取三异丁基铝(0.114mmol, 东ソー・アクト社生产), 向其中加入上述制得的粘土浆液(3.8ml)以及制造例 1(1)-2 中得到的络合物(6.02mg, $11.4 \mu\text{mol}$)的甲苯稀释液, 于室温搅拌 10 分钟, 得到催化剂浆液。

然后, 在容积为 2 升的感应搅拌式高压釜内导入甲苯(11.25 升)、三异丁基铝(28.5mmol)以及液体丙烯(2.7 升)。于室温, 将上述催化剂浆液全部导入, 升温到 60°C , 在相同温度继续搅拌 1 小时, 同时保持聚合时的总压力恒定在 0.7MPa。搅拌结束后, 清除未反应的丙烯, 停止聚合。打开高压釜, 全部回收聚合物的甲苯溶液, 除去溶剂及粘土残渣后, 得到 348.0g 丙烯聚合物。

对得到的聚合物进行分析, 得到以下结果。由凝胶渗透色谱法测得的 M_w 为 160,000。用 ^{13}C -核磁共振观测可归属于由头-尾相接构成的丙烯单元链段部中甲基碳原子的峰, 属于 mmmm 五单元组的峰其峰顶的化学位移设定为 21.8ppm 时, 相对于从 19.8ppm 到 22.1ppm 出现的峰的总面积 S , 以 21.8ppm 为峰顶的面积 S_1 所占的比例(S_1/S)为 42.1%, 以 21.5~21.6ppm 为峰顶的面积 S_2 (mmmm)与 S 的比值(S_2/S)为 16.0%。由此,

$4+2(S_1/S_2)=9.26$ 。通过差示扫描式量热法(DSC)测试,未观测到明确的熔点峰。

2.水性分散体的制造

在配备有温度计、冷凝管、搅拌器及滴液漏斗的玻璃烧瓶中,加入
5 300g 上述制造例 1 中合成的聚丙烯以及 900g 甲苯,在氮氛围气下,使体系温度升高到 85℃进行溶解。接着,在相同温度用 1 小时滴加在 300g 甲苯中溶解有 15g 马来酸酐和 5g 苯甲酰过氧化物的溶液,然后进行 5 小时的熟化反应。反应结束后,冷却到室温附近,将反应液加到 4.5kg 的丙酮中,过滤析出的马来酸酐改性的聚丙烯。再次将该改性树脂加到 4.5kg 的
10 丙酮中进行精制,然后过滤并真空干燥。对得到的白色粉末状的改性树脂进行红外吸收光谱测试,其结果是马来酸酐基的含量为 0.5 重量%。

在配备有温度计、冷凝管及搅拌器的玻璃烧瓶中,加入 100g 上述马来酸酐改性的聚丙烯和 400g 甲苯,升温到 100℃溶解后,冷却到 70℃。然后在该溶液中添加 30g 非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚(氧化
15 乙烯加成摩尔数为 13 摩尔)[α -甘油单硬脂酸酯(エマルゲン)220:花王社生产;HLB=14.2]以及 30g 非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯月桂基醚(氧化乙烯加成摩尔数为 19 摩尔)[α -甘油单硬脂酸酯 147:花王社生产;HLB=16.3]并使其溶解后,冷却到室温附近。再将反应体系转移到烧杯中,一点一点地添加 700g 水,充分搅拌混合后,用内部剪切型乳化机[クレ
20 ミックス CLM-0.8S:エム・テクニク社生产],以 21000rpm 乳化 15 分钟。然后,向体系内添加 2.1g 已用水稀释到 10 重量%的碱性物质 2-氨基-2-甲基-1-丙醇的水溶液,并调节 PH 值为 8。用蒸发器蒸馏除去该粗乳化物中的甲苯,得到马来酸酐改性的聚丙烯类水性分散体。用激光衍射式粒径分布计[マイクロトラック UPA:日机装社生产]进行测定,测得
25 的平均粒径是 0.25 μm 。

3.水性分散体的分散稳定性试验

对 80ml 由上述 2 得到的水性分散体进行浓度调节,使固体成分为 20 重量%。然后,加到容积为 100ml 的密闭容器中,在 5℃和 40℃的恒温器中贮藏 3 个月,目视判定粒径及其分散状态,测得平均粒径是 0.25

μm, 分散状态也良好。

4.水性分散体的密合性试验

试样的制作

在 60 重量份聚丙烯类共聚物(日本ポリケム社生产)、30 重量份乙烯
5 • 丙烯无规共聚物橡胶(JSR 社生产)以及 10 重量份滑石(富士滑石社生产)
配合物中, 加入 0.1 重量份抗氧化剂四[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基
苯基)丙酸酯]甲烷(チバガイギー社生产的 IRGANOX 1010), 用亨歇尔高
速捏合机混合 5 分钟。然后, 用神户制钢社生产的双螺杆混炼机(KCM50),
在 210℃的设定温度进行混炼造粒, 得到热塑性树脂组合物。进而, 用东
10 芝机械社生产的注射模塑成型机(东芝 IS170), 在设定为 220℃的成型温
度将该组合物成型, 制成 150mm×70mm×2mm 形状的试样。

密合性试验

用异丙醇洗净上述试样的表面, 并喷雾涂布已将浓度调节至固体成
分为 20 重量%的水性分散体, 其涂布量为 3~5g/m²。然后将经涂布后的
15 该试样(涂饰板)于 25℃静置 1 小时后, 在烘箱(セーフベンドライヤ)中,
于 100℃干燥 30 分钟。再在 25℃静置 1 小时, 然后在其涂膜上喷雾涂布
丙烯酸聚醇氨酯涂料[レタソ PG80III: 関西油漆社生产], 其涂布量为
50~60g/m², 所述丙烯酸聚醇氨酯涂料配合有规定量的固化剂且已用专用
稀释剂进行了粘度调节, 在烘箱中, 于 100℃烘烤 30 分钟。然后, 在 25
20 °C静置 10 天。

根据 JIS K5400 中记载的网格试验方法, 制作在得到的涂饰板上带
有网格的试样, 把胶粘带[商品名: ニチバン社生产]贴在试样的网格上,
然后, 迅速地以 90° 的方向拉伸使其剥离。其结果是, 在 100 个网格中
未被剥离的网格数是 100 个。

5.耐水性试验

25 将和密合性试验同样制作的涂饰板, 在 40℃的温水中浸渍 10 天,
目测判定涂膜外观, 没有发现异常。而且, 和密合性试验的情况同样地
进行网格剥离试验, 其结果是在 100 个网格中未被剥离的网格数是 100
个。

6.耐汽油性试验

将和密合性试验同样制作的涂饰板，浸渍于温度保持在 20℃ 的普通汽油和乙醇的混合溶液(重量比：普通汽油/乙醇=9/1)中，测定直到涂膜发生剥离的时间，其结果是测得的时间为 110 分钟。

5 实施例 2

在配备有温度计、冷凝管、搅拌器及滴液漏斗的玻璃烧瓶中，加入 300g 由上述[制造例 1]合成的聚丙烯、100g 马来酸酐以及 900g 氯苯，在氮氛围气下，使体系温度升高到 130℃ 进行溶解。接着，在相同温度用 5 小时滴加在 300g 氯苯中溶解有 25g 二枯基过氧化物的溶液，然后进行 3 10 小时的熟化反应。反应结束后，冷却到室温附近，将反应液加到 4.5kg 的丙酮中，过滤析出的马来酸酐改性的聚丙烯。再次将该改性树脂加到 4.5kg 的丙酮中进行精制，然后过滤并真空干燥。对得到的白色粉末状的改性树脂进行红外吸收光谱测试，其结果是马来酸酐基的含量为 4.1 重量%。

使用得到的马来酸酐改性的聚丙烯，与实施例 1 同样地制成水性分散体，其分散粒子的平均粒径是 $0.10\mu\text{m}$ 。而且，使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 3

1. 聚丙烯的合成

20 [制造例 2]

(1)粘土矿物的化学处理

在 1,000ml 的圆底烧瓶中加入脱盐水(72ml)、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11.1g)以及硫酸(17.1g)，搅拌使其溶解。将市售的造粒蒙脱土(水泽化学社生产的ベンクレイ SL, 16.7g)分散于该溶液中，升温 2 小时达到 100℃，并在 25 100℃ 搅拌 5 小时。然后，冷却 1 小时使其到室温，过滤得到的浆液并回收湿滤渣。将回收的滤渣放入 1,000ml 圆底烧瓶中，用脱盐水(500ml)再次浆液化，并进行过滤。该操作反复进行 2 次。将最终得到的滤渣于 200℃ 减压干燥 1 小时，得到经化学处理的蒙脱土(15.0g)。

(2)聚合

向由制造例 2(1)中得到的经化学处理的蒙脱土(1.0g)中,加入三异丁基铝(日本烷基铝社生产)的甲苯溶液(4.0mmol/ml, 4.0ml),于室温搅拌 0.5 小时。在该悬浊液中加入甲苯(25ml),搅拌后除去上清液。该操作反复进行 2 次后,加入甲苯,得到粘土浆液(浆液浓度=99mg 粘土/ml)。

- 5 用另一烧瓶取三异丁基铝(0.0060mmol),向其中加入上述制得的粘土浆液以及制造例 1(1)-2 得到的络合物(15.6mg, 0.0030mmol)的甲苯稀释液,于室温搅拌 0.5 小时,得到催化剂浆液。

然后,在容积为 2 升的感应搅拌式高压釜内导入甲苯(13.0 升)、三异丁基铝(1.5mmol)以及液体丙烯(3.2 升)。于室温,将上述催化剂浆液全部
10 导入,升温到 50℃。在相同温度继续搅拌 2 小时,同时通过随时导入液体丙烯来保持聚合时的总压力恒定在 0.65MPa。搅拌结束后,清除未反应的丙烯,停止聚合。打开高压釜,全部回收聚合物的甲苯溶液,除去溶剂及粘土残渣后,得到了 1354g 丙烯聚合物。

对得到的聚合物进行分析,得到以下结果。由凝胶渗透色谱法测得
15 的 M_w 为 240,000, M_n 为 93,000。对于由 ^{13}C -核磁共振而得到的可归属于由头-尾相接构成的丙烯单元链段部中甲基碳原子的峰,与上述实施例 1 相同地进行测定, $S_1/S=52.2\%$, $S_2/S=14.2\%$ 。由此, $4+2(S_1/S_2)=11.35$ 。通过 DSC 进行测试,未观测到明确的熔点峰。

2. 水性分散体的制造及其试验

- 20 除了变更成由制造例 2 合成的聚丙烯以外,与实施例 1 相同地制成各水性分散体。

马来酸酐改性的丙烯聚合物中马来酸酐基的含量是 0.4 重量%,用其制成的水性分散体中分散粒子的平均粒径是 $0.30\ \mu\text{m}$ 。

实施例 4

- 25 1. 丙烯-乙烯共聚物的合成

[制造例 3]

(1)聚合

向由制造例 2(1)得到的经化学处理的蒙脱土(1.0g)中,加入三异丁基铝(日本烷基铝社生产)的甲苯溶液(2.0mmol/ml, 4.0ml),于室温搅拌 0.5

小时。在该悬浊液中加入甲苯(25ml),搅拌后除去上清液。该操作反复进行 2 次后,加入甲苯,得到粘土浆液(浆液浓度=99mg 粘土/ml)。

用另一烧瓶取三异丁基铝(1.5mmol),向其中加入制得的粘土浆液以及制造例 1(1)-2 得到的络合物(15.6mg, 0.0030mmol)的甲苯稀释液,于室
5 温搅拌 0.5 小时,得到催化剂浆液。

然后,在容积为 24 升的感应搅拌式高压釜内导入甲苯(13 升)、三异丁基铝(1.5mmol)、乙烯气体(0.05MPa)以及液体丙烯(3.2 升)。于室温,将上述催化剂浆液全部导入,升温到 60℃。然后,在相同温度继续搅拌 2 小时,同时通过从贮备罐中将乙烯气体以 6.5mmol/分的比例逐次导入反
10 应容器中,并且随时导入液体丙烯,来保持聚合时的总压力恒定在 0.65MPa。搅拌结束后,清除未反应单体,停止聚合。打开高压釜,全部回收聚合物的甲苯溶液,除去溶剂及粘土残渣后,得到 1360g 乙烯/丙烯共聚物。

对得到的聚合物进行分析,得到以下结果。由凝胶渗透色谱法测得
15 的 M_w 为 200,000, M_n 为 75,000。对于由 ^{13}C -核磁共振而得到的可归属于由头-尾相接构成的丙烯单元链段部中甲基碳原子的峰,与上述实施例 1 同样地进行测定, $S_1/S=47.6\%$ 、 $S_2/S=16.5\%$ 。由此, $4+2(S_1/S_2)=9.77$ 。乙烯含量是 1.49(mol%)。通过 DSC 进行测试,未观测到明确的熔点峰。

2. 水性分散体的制造及其试验

除了变更成由制造例 3 合成的丙烯-乙烯共聚物以外,与实施例 1 同
20 样地制成各水性分散体。

马来酸酐改性的丙烯聚合物中马来酸酐基的含量是 0.5 重量%,用其制成的水性分散体中分散粒子的平均粒径是 $0.30\ \mu\text{m}$ 。

实施例 5

除了把非离子表面活性剂(b1)变更成聚氧乙烯十八烷基醚、把非离子
25 表面活性剂(b2)变更成聚氧乙烯油醚以外,与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.25\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体,与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 6

除了将作为非离子表面活性剂(b1)的聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更为 18g、将作为非离子表面活性剂(b2)的聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更为 42g 以外，与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.15\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 7

除了将作为非离子表面活性剂(b1)的聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更为 42g、将作为非离子表面活性剂(b2)的聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更为 18g 以外，与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.35\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 8

除了将作为非离子表面活性剂(b1)的聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更为 10g、将作为非离子表面活性剂(b2)的聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更为 10g 以外，与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.35\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 9

除了将作为非离子表面活性剂(b1)的聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更为 45g、将作为非离子表面活性剂(b2)的聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更为 45g 以外，与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 10

在实施例 1 的水性分散体的制造中,除了把实施例 1 的马来酸酐变更为甲基丙烯酸-2-羟乙酯以外,其他与实施例 1 同样地进行反应,在此情况下,甲基丙烯酸-2-羟乙酯改性的聚丙烯中甲基丙烯酸-2-羟乙酯的含量是 0.6 重量%。然后,与实施例 1 同样地制成水性分散体,得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.30\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体,与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

比较例 1

除了将作为非离子表面活性剂(b1)的聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更为 60g、且不使用非离子表面活性剂(b2)以外,与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $1.1\ \mu\text{m}$,一周后发生分层。

实施例 11

除了不使用非离子表面活性剂(b1)、并将作为非离子表面活性剂(b2)的聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更为 60g 以外,与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体,与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验。其结果如表 1 所示。

比较例 2

20 1. 聚丙烯的合成

[制造例 4]

在容积为 50mL 的感应搅拌式微型高压釜内,加入高立体特异性的全同立构聚丙烯(31.1g)、庚烷(180ml)、Pd/C(アルドリッチ公司: 10wt%Pd/C)(7.87g)后,密闭系统,进行氮气置换。然后,导入氢气至 8.0MPa,升温到 275°C ,继续搅拌 6 小时。冷却后,清除氢气,停止反应。打开高压釜,全部回收聚合物的庚烷溶液,除去溶剂及 Pd/C 残渣,得到 30.6g 的丙烯聚合物。

另外,使用的高立体特异性全同立构聚丙烯的物性如下所示。

MFR: 15,000(单位 g/10min,测定条件 230°C ,荷重 21.18N);

T_m (熔点): 154.9°C;

M_w : 37,000; M_n : 18,000; M_w/M_n : 2.1;

[mmmm]: 98.4%; [mmmr]: 0.0%; [rmrm]: 0.1%; [rrrr]: 0.2%。

随后, 与实施例 1 同样地计算, $S_1/S=98.4\%$ 、 $S_2/S=0.0\%$, 计算上,
5 $4+2(S_1/S_2)$ 是无限大。

2. 水性分散体的制造

除了变更成由制造例 4 合成的聚丙烯以外, 与实施例 1 同样地制成水性分散体。

马来酸酐改性的丙烯聚合物中马来酸酐基的含量是 0.6 重量%, 使用
10 其制成的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $1.2\ \mu\text{m}$, 一周后发生分层。

比较例 3

除了将在实施例 1 中使用的聚丙烯变更成非晶质聚烯烃(宇部レキセン(株)制, ウベタック UT-2115(软化点 152°C))以外, 进行全部与实施例 1 相同的操作, 马来酸酐基的含量是 0.6 重量%。而且, 由此得到的同样
15 水性分散体的平均粒径是 $0.38\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体, 与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

比较例 4

除了将实施例 1 中使用的乳化剂变更成用量为 90g 的作为非离子表面活性剂(b1)的聚氧乙烯十六烷基醚[α -甘油单硬脂酸酯 220: 花王社生产; $HLB=14.2$]以外, 进行全部与实施例 1 相同的操作, 得到的同样水性分散体的平均粒径是 $1.8\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体, 与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

25 比较例 5

除了将实施例 1 中使用的马来酸酐改性的聚丙烯变更为马来酸酐改性的无规聚丙烯(软化点 82°C, 重均分子量: 5 万, $4+2S_1/S_2<5$)以外, 进行全部与实施例 1 相同的操作, 马来酸酐基的含量是 2.5 重量%。而且, 得到的同样水性分散体的平均粒径是 $0.63\ \mu\text{m}$ 。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 12

在配备冷凝管和搅拌器的玻璃烧瓶中，加入 100g 由实施例 1 得到的马来酸酐改性的聚丙烯和 400g 甲苯，升温到 100℃进行溶解后，添加 9.6g 吗啉，然后添加 30g 反应性非离子表面活性剂烷基丙烯基苯酚氧化乙烯 20 摩尔加成物(アクアロン RN-20，第一工业制药生产)，降温至 100℃并缓慢加入 90℃的水调制成水性反应液。然后，向其中添加 10g 自由基引发剂过硫酸钾，搅拌下，在 80℃反应 4 小时，从而来进行聚合反应。

反应后，加入 4g 的 2-甲基-2-氨基-1-丙醇，得到水性反应液(固体成分 25%)。用截留分子量为 5000 的超滤膜，对水性反应液处理 72 小时后，进行浓缩，得到固体成分为 30%的水性分散体。得到的同样水性分散体的平均粒径是 0.019 μm。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 13

除了将非离子表面活性剂(b2)变更成阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠以外，与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 0.13 μm。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

实施例 14

使用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠代替非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚，同样使用阴离子表面活性剂二烷基磺基琥珀酸钠代替非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯十二烷基醚，除此以外，与实施例 1 同样地制得水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 0.11 μm。

使用得到的水性分散体，与实施例 1 同样地进行分散稳定性试验、密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验。其结果如表 1 所示。

表 1

	分散稳定性试验		密合性试验	耐水性试验		耐汽油性
	分散状态	平均粒径	被剥离的网格数/100	涂膜外观		
实施例 2	良好	0.10 μ m	100/100	100/100	无异常	120 分钟
实施例 3	良好	0.30 μ m	100/100	100/100	无异常	120 分钟
实施例 4	良好	0.30 μ m	95/100	95/100	无异常	100 分钟
实施例 5	良好	0.25 μ m	100/100	100/100	无异常	110 分钟
实施例 6	良好	0.15 μ m	100/100	90/100	几乎无异常	100 分钟
实施例 7	良好	0.35 μ m	100/100	100/100	无异常	90 分钟
实施例 8	良好	0.35 μ m	100/100	100/100	无异常	110 分钟
实施例 9	良好	0.10 μ m	90/100	80/100	几乎无异常	80 分钟
实施例 10	良好	0.30 μ m	80/100	80/100	无异常	70 分钟
实施例 11	良好	0.10 μ m	65/100	5/100	起泡	100 分钟
实施例 12	良好	0.019 μ m	100/100	100/100	无异常	120 分钟
实施例 13	良好	0.13 μ m	100/100	95/100	几乎无异常	75 分钟
实施例 14	良好	0.11 μ m	100/100	91/100	几乎无异常	61 分钟
比较例 3	良好	0.38 μ m	80/100	30/100	起泡	30 分钟
比较例 4	不良	1.8 μ m	29/100	0/100	起泡	25 分钟
比较例 5	稍有不良	0.63 μ m	90/100	25/100	起泡	7 分钟

实施例 1a~30a、1b~30b 以及比较例 1a~3a、1b~5b

另外，在以下的实施例以及比较例中，按如下方法测定聚合物的物性和性能。而且，在各例中，催化剂合成工序及聚合工序全部在精制氮
5 氛围气下进行，溶剂需经分子筛(MS-4A)脱水后，用精制氮气鼓泡进行脱气后使用。

(1)分子量

使用色谱分析装置(ウオーターズ社生产的 GPC1500CV 型)。使用邻位二氯苯作为溶剂，设定测定温度为 135℃。分子量的计算是使用市售的
10 单分散聚苯乙烯作为标准样品，由该聚苯乙烯标准样品以及聚丙烯的粘度公式，绘制成与保留时间和分子量相关的校正曲线，从而计算出分子量。

(2)丙烯单元链段部的五单元组

把 350~500mg 试样装入 10mm ϕ 的核磁共振用样品管中，并用约
15 2.2ml 的邻位二氯苯使其完全溶解。然后，加入约 0.2ml 的氘代苯作为锁闭溶剂，使其均一化后，在 130℃通过质子完全去偶法进行测定。测定条件设定为脉冲角是 90 度、脉冲间隔大于等于 5T₁(T₁ 是甲基的自旋-晶格

驰豫时间中时间最长的值)。在丙烯聚合物中,亚甲基及次甲基的自旋-晶格驰豫时间比甲基的短,所以在该测定条件下,所有的碳元素的磁化恢复都大于等于 99%。并且,为了提高定量精度,优选使用 ^{13}C 核的共振频率大于等于 125MHz 的核磁共振装置,并进行大于等于 20 小时的累积。

(3)结晶度

用广角 X 射线衍射法进行测定,根据多重峰分离法来确定(对称透过法($2\theta/\theta = 5\sim 60^\circ$ 、 $0.1^\circ/\text{step}$))。

(4)弯曲弹性率

10 使用合模压力是 100 吨的注射模塑成型机,金属模具温度是 40°C ,气缸温度是 220°C ,经过注射成型制成 $90\text{mm}\times 10\text{mm}\times 3\text{mm}$ 的试样,对于得到的注射成型片,根据 JIS-K7203 标准,于 23°C ,以实验速度为 $2\text{mm}/\text{分}$ 进行测定(单位: Mpa)。

(5)伊估德冲击强度

15 根据 JIS-K7110 标准,在 23°C 下,对与上面相同的试样进行测定(单位: kJ/m^2)。

(6)分散稳定性试验

与上述实施例 1 相同地进行分散稳定性试验。

(7)分散粒子的粒径

20 与上述实施例 1 相同地测定分散粒子的粒径。

(8)层间密合性试验

与上述实施例 1 同样,根据 JIS-K5400 中所记载的网格试验方法,制成带有网格的试样,把胶粘带(ニチバン社生产,注册商标为セロテープ)粘贴在试样的网格上以后,迅速地垂直拉伸使其剥离,记录 100 个
25 网格中未被剥离的网格数目,并用“剩余网格数目/100 个”来表示。

(9)耐水性试验

以涂料成分(A)或除此以外的聚合物作为底漆在基材上形成涂膜,然后在涂膜上涂饰底漆并烘烤,把于室温养护的涂饰物在保持于 40°C 的温水中浸渍 10 天。然后,使表面的水分干燥后,与上述层间密合性试验

一样,通过网格试验(JIS-K5400)进行密合性试验。

(10)耐汽油性试验

将涂料成分(A)或除此以外的其他的聚合物作为底漆在基材上形成涂膜,然后在该涂膜上涂饰底漆并烘烤,与实施例 1 同样,把于室温养
5 护的涂饰物浸渍在保持于 20℃的普通汽油:乙醇=9:1 的混合溶液中,测定直到该涂膜发生显著剥离的时间(分)。

(11)涂饰面的外观评价

在耐水试验的浸渍处理后,根据 JIS-K5600-4-7.1.1,按如下基准目视评价涂饰成型体的涂饰面的外观。

10 评价基准:◎:外观特别良好

○:外观良好

×:外观不良

(12)导电性(体积固有阻抗)

通过注射模塑成型,制成厚度为 3mm 的平板片(340mm×100mm),
15 并沿长度方向切割成宽度为 20mm。用毛刷将预先溶于醋酸丁酯中的银焊锡膏(銀ペースト)涂布于切割片的中央部,使电极间距为 90mm。使用电阻计(横河ヒューレットパツカード社生产的 4329A 高阻计)在外加电压为 10V 的条件下,测定像这样涂布有银焊锡膏的长方形试样的体积固有阻抗值(单位:Ω cm)。

20 (13)光泽度

用注射模塑成型镜面金属模具,制成厚度为 2mm 的平板片(80mm×120mm),根据 JIS-K7150,在入射角是 60° 的条件下,使用光泽计(スガ试验机社生产)测定光泽度(单位:%)。

分散体制造例 1

25 聚丙烯的合成、聚丙烯的改性以及分散体的制造皆与上述实施例 1 的制造例 1 相同。

将水性分散体的制法、物性与其他的水性分散体的例子一起列于表 2a 中。

分散体制造例 2

除了使用与上述实施例 2 同样地配制成的马来酸酐改性的聚丙烯以外，与上述分散体制造例 1 同样地制成分散体。

分散体制造例 3

除了使用与上述实施例 3 同样地配制成的改性的聚丙烯以外，与上述分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。

分散体制造例 4

除了使用与上述实施例 4 同样地配制成的改性的丙烯·乙烯共聚物以外，与上述分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。

分散体制造例 5

除了将非离子表面活性剂(b1)变更成聚氧乙烯油醚(氧化乙烯加成摩尔数为 13 摩尔)[花王社生产； α -甘油单硬脂酸酯 420: HLB=13.6]以外，与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.25\ \mu\text{m}$ 。

分散体制造例 6

除了将非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更成 18g、将非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更成 42g 以外，与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.15\ \mu\text{m}$ 。

分散体制造例 7

除了将非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更成 42g、将非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更成 18g 以外，与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.35\ \mu\text{m}$ 。

分散体制造例 8

除了将非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更成 10g、将非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更成 10g 以外，与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.35\ \mu\text{m}$ 。

分散体制造例 9

除了将非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更成 45g、将非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更成 45g 以外,与实施例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均粒径是 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

5 分散体制造例 10

在分散体制造例 1 中记载的聚丙烯的改性中,除了将马来酸酐变更成甲基丙烯酸-2-羟乙酯以外,与分散体制造例 1 同样地进行改性反应,改性聚丙烯中甲基丙烯酸-2-羟乙酯的含量是 0.6 重量%。然后,与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体,得到的水性分散体的分散粒子的平均
10 粒径是 $0.30\ \mu\text{m}$ 。

分散体制造例 11

在分散体制造例 1 中,除了将非离子表面活性剂(b1)聚氧乙烯十六烷基醚的加入量变更成 60g、并且不使用非离子表面活性剂(b2)以外,与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的
15 平均粒径是 $1.1\ \mu\text{m}$,一周后发生分层等,分散稳定性差。因此,不进行涂饰试验。

分散体制造例 12

在分散体制造例 1 中,除了不使用非离子表面活性剂(b1)、并且将非离子表面活性剂(b2)聚氧乙烯十二烷基醚的加入量变更成 60g 以外,与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的
20 平均粒径是 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

分散体制造例 13

除了使用与上述比较例 2 同样地制得的改性的聚丙烯以外,与分散体制造例 1 同样地制成水性分散体。得到的水性分散体的分散粒子的平均
25 均粒径是 $1.2\ \mu\text{m}$,一周后发生分层等,分散稳定性差。

表 2a

分散体制造例	(a) 改性的 PP 聚合物										(b) 乳化剂			(d)碱	分散体的 平均粒径	
	PP 聚合物主链					PP 聚合物侧链										
	组成	mmmm S ₁ /S ₂	mmmr	4+2S ₁ /S ₂	改性剂	接枝量 重量%	(b1)	(b2)	g	g						
		%	%	—												
1	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POCeE30	POLaE30	AMPPrOH	0.25						
2	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	4.1	POCeE30	POLaE30	AMPPrOH	0.10						
3	PP 均聚物	52.2	14.2	11.4	MA	0.4	POCeE30	POLaE30	AMPPrOH	0.30						
4	E·P 共聚物 (E 1.49%)	47.6	16.5	9.8	MA	0.5	POCeE30	POLaE30	AMPPrOH	0.30						
5	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POOIE30	POLaE30	AMPPrOH	0.25						
6	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POCeE18	POLaE42	AMPPrOH	0.15						
7	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POCeE42	POLaE18	AMPPrOH	0.35						
8	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POCeE10	POLaE10	AMPPrOH	0.35						
9	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POCeE45	POLaE45	AMPPrOH	0.10						
10	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	2HEMAc	0.6	POCeE30	POLaE30	AMPPrOH	0.30						
11	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	POCeE60	—	AMPPrOH	1.1						
12	PP 均聚物	42.1	16.0	9.3	MA	0.5	—	POLaE60	AMPPrOH	0.10						
13	PP 均聚物	10.7	12.7	5.7	MA	0.6	POCeE30	POLaE30	AMPPrOH	1.2						

另外，在表 2a 中，符号的意义如下：

MA：马来酸酐

2HEMAc：甲基丙烯酸-2-羟乙酯

POCeE：聚氧乙烯十六烷基醚

5 POLaE：聚氧乙烯十二烷基醚

POOlE：聚氧烯油醚

AMPrOH：2-氨基-2-甲基-1-丙醇

在以下实施例中使用的、构成基材(B)的各种结晶性聚丙烯(基础
PP(ベース PP))的等级名、物性等如表 3a 所示。PP-1~PP-11 的等级名分
10 别是日本ポリケム社的商品名。在表 3a 中，五单元组的分率是指 mmmm
五单元组。

表 3a

基础 PP	等级名	类型	MFR (单独部分)	单独部分 的 Ω 值	单独部分 的五单元 组的分率	共聚物 重量%	共聚物中的 乙烯含量	MFR (总计)	弯曲弹 性率	IZOD 冲击 强度
PP-1	MA06	均聚	60	2.3	98	0	0	60	1750	1.6
PP-2	MA1	均聚	22	3.1	97	0	0	22	1700	1.9
PP-3	MA4U	均聚	5	3.0	97	0	0	5	1510	2.0
PP-4	BC03B	嵌段	70	2.8	99	14	60	30	1290	7.2
PP-5	BC03C	嵌段	48	2.8	99	7	60	30	1500	5.9
PP-6	BC03GS	嵌段	85	2.9	98	18	40	30	1110	11.6
PP-7	BC08G	嵌段	180	2.3	97	18	40	80	1060	8.3
PP-8	BC3B	嵌段	25	2.8	98	12	60	10	1300	8.9
PP-9	BPP-1	嵌段	160	2.8	99	7	41	65	未测定	未测定
PP-10	MA3	均聚	10	3	97	0	0	10	1510	2
PP-11	BC10BH	嵌段	200	3.1	98	8	62	100	1600	5

而且，在以下的实施例中，用作碳黑的市售品的等级名、物性等见表 4b，用作无机填料成分的市售品的各种填料的等级名、物性等见表 5b，且用作弹性体成分的市售品的各种弹性体材料的等级名、物性等见表 6b。

表 4b

	等级名	公司名称	粒子直径	DBP 吸油量	比表面积
			nm	ml/100g	m ² /100g
CB-1	凯嵌 EC300J	凯嵌国际	40	355	800
CB-2	凯嵌 EC600JD	凯嵌国际	34	495	1270
CB-3	热碳黑（サーマルブラック）	デグサ	300	45	8

5

表 5b

	种类	等级名	公司名称	平均粒径	直径
				μm	μm
填料-1	滑石	MT5D	富士滑石	4.3	—
填料-2	滑石	PKP80	富士滑石	9.5	—
填料-3	滑石	PKP02	富士滑石	12.8	—
填料-4	玻璃纤维	MA411J	旭纤维	—	13
填料-5	云母	云母 200HK	Kuraray	89.8	—
填料-6	碳酸钙	スノーライト 3S	丸尾钙	5	—
填料-7	晶须	テイスモ D	大塚化学	10~20	—

表 6b

	种类	等级名	公司名称	共聚单体 种类	MFR	密度
					g/10 分	g/cm ³
橡胶弹性体-1	乙烯类	EG8200	杜邦弹性体	辛烯	10.5	0.872
橡胶弹性体-2	乙烯类	EG8180	杜邦弹性体	辛烯	1	0.863
橡胶弹性体-3	乙烯类	YA503	三井化学	丁烯	6.5	0.862
橡胶弹性体-4	乙烯类	A4085	三井化学	丁烯	6.5	0.886
橡胶弹性体-5	乙烯类	EP07P	JSR	丙烯	0.7	0.86
橡胶弹性体-6	乙烯类	EP57P	JSR	二烯烃·丙烯	0.41	0.864
橡胶弹性体-7	苯乙烯类	G1657	クレイトン ポリマーズ	苯乙烯·二 烯烃·丁烯	10	0.9

下面, 针对表 3a 中所示的各种结晶性聚丙烯, 按规定量配合表 4b 中所示的各种碳黑、和/或表 5b 中所示的各种无机填料及表 6b 中所示的各种弹性体, 从而制成各种复合 PP 材料以及 PP 基材(B)。得到的复合 PP 材料以及 PP 基材(B)的配比及物性如表 6a~表 7a 以及表 7b~表 9b 中所示。

5 而且, 复合 PP 材料以及 PP 基材(B)的制造方法及详细的评价如下所述。

将这些配合成分, 按表 6a~表 7a 以及表 7b~表 9b 所述的配比(重量%) 进行配合, 并与 0.1 重量份酚类抗氧化剂(チバスベシヤルテイケミカルズ社生产的 IRGANOX1010)、0.05 重量份磷类抗氧化剂(チバスベシヤルテイケミカルズ社生产的 IRGAFOS168)、0.2 重量份硬脂酸钙共同混合后, 10 使用双螺杆挤出机(日本制钢所制 TEX30 α), 以螺杆转速为 300rpm、挤出速率为 15kg/hr 进行熔融混炼, 得到树脂组合物的粒料。使用得到的粒料, 以金属模具的温度为 40℃、气缸温度为 230℃的条件进行注射模塑成型, 得到树脂组合物的各种试样。使用得到的试样, 按照上述方法进行各种物性评价。

15 进而, 对于表 6a~表 7a 以及表 7b~表 9b 中所示的各种树脂组合物, 使用注射模塑成型机(东芝机械社生产 IS170), 在成型温度设定为 220℃的条件下, 注射模塑成型为 150mm×70mm×2mm 的试样, 以此作为用于评价涂饰性的基材。

表 6a

基材	配合组成				MFR (总计)	弯曲弹性 率	IZOD 冲 击强度
	基础 PP	重量份	填料种类	重量比	g/10 分	MPa	kJ/m ²
复合 PP-1	PP-4	100	填料-1	5.3	30	1950	6.7
复合 PP-2	PP-4	100	填料-1	25	29	2850	5.2
复合 PP-3	PP-4	100	填料-1	49.3	27.5	3650	3.1
复合 PP-4	PP-4	100	填料-2	25	29.1	2710	5.3
复合 PP-5	PP-4	100	填料-3	25	29.8	2500	4.4
复合 PP-6	PP-3	100	填料-4	25	2.1	2700	7.0
复合 PP-7	PP-4	100	填料-5	25	23.1	3200	3.5
复合 PP-8	PP-4	100	填料-6	25	28.5	1580	3.0
复合 PP-9	PP-4	100	填料-7	25	15.2	3400	2.1
复合 PP-10	PP-6	100	填料-1	25	30	2400	8.6
复合 PP-11	PP-7	100	填料-1	25	75.4	2350	6.5
复合 PP-12	PP-1	100	填料-1	25	58.9	3710	1.3
复合 PP-13	PP-3	100	填料-1	25	1.8	3550	1.7

表 7a

基材	配合组成						MFR (总计)	弯曲弹性率	IZOD 冲击强度
	基础 PP	重量份	配合材料	重量份	配合材料	重量份			
复合 PP-14	PP-9	100	弹性体-2	11.1	—	—	46.5	1150	7.6
复合 PP-15	PP-9	100	弹性体-2	42.9	—	—	21.7	7800	63
复合 PP-16	PP-9	100	弹性体-3	43.9	—	—	20.7	9400	60
复合 PP-17	PP-6	100	弹性体-1	25.0	—	—	23.0	8000	58
复合 PP-18	PP-1	100	弹性体-1	25.0	—	—	17.8	1000	4.9
复合 PP-19	PP-9	100	弹性体-2	16.7	填料-1	50.0	32.4	3250	4.5
复合 PP-20	PP-9	100	弹性体-1	50.0	填料-1	16.7	35.8	1300	65
复合 PP-21	PP-9	100	弹性体-1	66.7	填料-1	16.7	27.0	880	69
复合 PP-22	PP-9	100	弹性体-2	50.0	填料-1	16.7	22.0	1380	68
复合 PP-23	PP-9	100	弹性体-3	50.0	填料-1	16.7	34.6	1300	55
复合 PP-24	PP-9	100	弹性体-4	50.0	填料-1	16.7	32.5	1420	51.9
复合 PP-25	PP-9	100	弹性体-5	50.0	填料-1	16.7	22.1	1270	48.1
复合 PP-26	PP-9	100	弹性体-6	50.0	填料-1	16.7	15.3	1220	17
复合 PP-27	PP-9	100	弹性体-7	50.0	填料-1	16.7	37.0	1230	83
复合 PP-28	PP-6	100	弹性体-3	21.6	填料-1	13.5	21.5	1270	65.5
复合 PP-29	PP-7	100	弹性体-3	21.6	填料-1	13.5	50.8	1170	52
复合 PP-30	PP-9	100	弹性体-2	50.0	填料-2	16.7	22.4	1280	66
复合 PP-31	PP-9	100	弹性体-2	50.0	填料-3	16.7	23.9	1210	62

[实施例 1a~30a]

将由分散体制造例 1~10 所制得的各种水性分散体涂饰于由表 3a、表 6a 及表 7a 中所示的各种树脂组合物所制得的基材(B)上，进行涂膜试验。结果如表 8a 所示。密合性试验以及耐水性试验的结果都是 100/100，涂
5 膜外观是“◎：无异常”或“○：几乎无异常”，达到了充分耐用的等级。耐汽油性也良好。另外，在表 8a 中的所谓“水性分散体-1”是指由“分散体制造例 1”所制得的水性分散体。

[比较例 1a~3a]

使用 PP-6、复合 PP-2 以及复合 PP-26 作为基材，在其上涂饰水性分
10 散体-12，进行涂膜试验。密合性试验的结果皆是在一次密合中就发生涂膜的剥离，耐水性试验结果也差，而且在涂膜外观出现起泡现象，处于不能用于实用的等级。

表 8a (1)

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径					分	
			μm						
实施例 1a	水性分散体-1	良好	0.25	PP-1	100/100	100/100	◎	100	100
				PP-2	100/100	100/100	◎	100	100
				PP-3	100/100	100/100	◎	100	100
				PP-4	100/100	100/100	◎	>120	>120
				PP-5	100/100	100/100	◎	>120	>120
				PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
				PP-7	100/100	100/100	◎	>120	>120
				PP-8	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 2a	水性分散体-2	良好	0.10	PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 3a	水性分散体-3	良好	0.30	PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 4a	水性分散体-4	良好	0.30	PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 5a	水性分散体-5	良好	0.25	PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 6a	水性分散体-6	良好	0.15	PP-6	100/100	100/100	○	120	120
实施例 7a	水性分散体-7	良好	0.35	PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 8a	水性分散体-8	良好	0.35	PP-6	100/100	100/100	◎	>120	>120
实施例 9a	水性分散体-9	良好	0.10	PP-6	100/100	100/100	○	>120	>120
实施例 10a	水性分散体-10	良好	0.30	PP-6	100/100	100/100	◎	100	100
比较例 1a	水性分散体-12	良好	0.10	PP-6	70/100	10/100	×: 起泡	未评价	

表 8a (2)

表 8a (2)	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径					分	
			μ m						
实施例 11a	水性分散体-1	良好	0.25	复合 PP-1	100/100	100/100	◎	100	
				复合 PP-2	100/100	100/100	◎	100	
				复合 PP-3	100/100	100/100	◎	100	
				复合 PP-4	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-5	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-6	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-7	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-8	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-9	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-10	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-11	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-12	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-13	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 12a	水性分散体-2	良好	0.10	复合 PP-6	100/100	100/100	◎	110	
实施例 13a	水性分散体-3	良好	0.30	复合 PP-2	100/100	100/100	◎	110	
实施例 14a	水性分散体-4	良好	0.30	复合 PP-2	100/100	100/100	◎	100	
实施例 15a	水性分散体-5	良好	0.25	复合 PP-2	100/100	100/100	◎	100	
实施例 16a	水性分散体-6	良好	0.15	复合 PP-2	100/100	100/100	○	100	
实施例 17a	水性分散体-7	良好	0.35	复合 PP-2	100/100	100/100	◎	110	
实施例 18a	水性分散体-8	良好	0.35	复合 PP-2	100/100	100/100	◎	100	
实施例 19a	水性分散体-9	良好	0.10	复合 PP-2	100/100	100/100	○	>120	
实施例 20a	水性分散体-10	良好	0.30	复合 PP-2	100/100	100/100	◎	90	
比较例 2a	水性分散体-12	良好	0.10	复合 PP-2	60/100	0/100	×: 起泡	未评价	

表 8a (3)

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径 μm					分	
实施例 21a	水性分散体-1	良好	0.25	复合 PP-14	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-15	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-16	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-17	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-18	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-19	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-20	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-21	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-22	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-23	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-24	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-25	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-26	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-27	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-28	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-29	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-30	100/100	100/100	◎	>120	
				复合 PP-31	100/100	100/100	◎	>120	

表 8 (3) (续)

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径 μm					分	
实施例 22a	水性分散体-2	良好	0.10	复合 PP-19	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 23a	水性分散体-3	良好	0.30	复合 PP-20	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 24a	水性分散体-4	良好	0.30	复合 PP-20	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 25a	水性分散体-5	良好	0.25	复合 PP-20	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 26a	水性分散体-6	良好	0.15	复合 PP-20	100/100	100/100	○	>120	
实施例 27a	水性分散体-7	良好	0.35	复合 PP-20	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 28a	水性分散体-8	良好	0.35	复合 PP-20	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 29a	水性分散体-9	良好	0.10	复合 PP-20	100/100	100/100	○	>120	
实施例 30a	水性分散体-10	良好	0.30	复合 PP-20	100/100	100/100	◎	100	
比较例 3a	水性分散体-12	良好	0.10	复合 PP-26	65/100	5/100	×: 起泡	未评价	

根据本发明，能够提供聚丙烯类水性分散体，所述分散体由于分散粒子小，所以具有充分的稳定性，且其涂膜的外观(平滑性)、与聚烯烃基材的密合性都良好，并且可形成耐水性良好的涂膜。如使用该水性分散体，则能够得到涂膜的密合性优异并且具有优异的刚性、耐冲击性等物性平衡的聚丙烯类树脂涂饰成型体。

表 7b

基材 (B)	配合组成				MFR (总计)	弯曲弹 性率	IZOD 冲 击强度	光泽度	体积固 有电阻 值
	PP 种类	重量%	CB 种类	重量%	g/10 分	MPa	kJ/m ²	%	Ωcm
PP 基材-1	PP-1	95	CB-1	5	40	1800	1.8	78	10 ⁸
PP 基材-2	PP-2	95	CB-1	5	10	1700	2	67	10 ⁸
PP 基材-3	PP-10	95	CB-1	5	5	1500	2.5	65	10 ⁸
PP 基材-4	PP-4	95	CB-1	5	15	1150	9.8	60	10 ⁶
PP 基材-5	PP-5	95	CB-1	5	14.5	1320	6.9	65	10 ⁶
PP 基材-6	PP-6	95	CB-1	5	15	1030	14.6	55	10 ⁶
PP 基材-7	PP-7	95	CB-1	5	50	960	13.2	51	10 ⁶
PP 基材-8	PP-11	95	CB-1	5	70	1660	6.1	72	10 ⁶

表 8b

基材 (B)	配合组成						MFR (总计)	弯曲弹性 率	IZOD 冲击 强度	光泽度	体积固有 电阻值
	PP 种类	重量%	CB 种类	重量%	填料种类	重量%					
PP 基材-9	PP-7	75	CB-1	5	填料-1	20	48	2360	7.5	39	10 ⁶
PP 基材-10	PP-7	77	CB-2	3	填料-1	20	55	2430	7.9	43	10 ⁶
PP 基材-11	PP-7	75	CB-1	5	填料-2	20	47	2280	7.4	38	10 ⁶
PP 基材-12	PP-7	75	CB-1	5	填料-3	20	50	2210	7.5	36	10 ⁶
PP 基材-13	PP-7	90	CB-1	5	填料-4	5	42	1390	8.9	32	10 ⁶
PP 基材-14	PP-7	75	CB-1	5	填料-5	20	48	2110	5.7	34	10 ⁶
PP 基材-15	PP-7	75	CB-1	5	填料-6	20	48	1980	6.5	33	10 ⁶
PP 基材-16	PP-7	75	CB-1	5	填料-7	20	46	3150	4.3	36	10 ⁶
PP 基材-17	PP-7	65	CB-3	15	填料-1	20	55	1980	10.8	27	10 ¹¹
PP 基材-18	PP-7	50	CB-3	30	填料-1	20	30	1840	11.6	15	10 ⁷

表 9b

基材 (B)	配合组成						
	PP 种类	重量%	CB 种类	重量%	填料种类	重量%	弹性体种类
PP 基材-19	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-1
PP 基材-20	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-2
PP 基材-21	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-3
PP 基材-22	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-4
PP 基材-23	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-5
PP 基材-24	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-6
PP 基材-25	PP-11	50	CB-1	5	填料-1	20	弹性体-7

表 9b (续)

基材 (B)	MFR (总计)	弯曲弹性率	IZOD 冲击强度	光泽度	体积固有电阻值
	g/10 分	MPa	kJ/m ²	%	Ωcm
PP 基材-19	18	1650	29	34	10 ⁶
PP 基材-20	10	1560	65	30	10 ⁶
PP 基材-21	12	1600	60	32	10 ⁶
PP 基材-22	12	1590	58	33	10 ⁶
PP 基材-23	8	1650	70	30	10 ⁶
PP 基材-24	7	1630	70	30	10 ⁶
PP 基材-25	12	1550	85	32	10 ⁶

[实施例 1b~30b]

将分散体制造例 1~10 制造的、如表 2a 中所示的各种水性分散体，涂饰于由如表 7b~表 9b 所示的各种树脂组合物所制得的基材(B)上，进行涂膜试验。结果如表 10b~表 12b 所示。密合性试验以及耐水性试验的结果都是 100/100，涂膜外观是“◎：无异常”或“○：几乎无异常”，达到了充分耐用的等级。耐汽油性也良好。另外，在表 10b~表 12b 中，所谓“水性分散体-1”是指由“分散体制造例 1”所制得的水性分散体。

[比较例 1b~2b]

使用 PP 基材-17 及 PP 基材-18 作为基材，与实施例 1b 同样地在其上涂饰水性分散体-1，进行涂膜试验。基材的光泽度不足，发现刚涂饰完就在涂饰面上就出现了皱纹布形状的不良外观。认为这反映了基材的表面平滑性差，不能得到具有良好涂饰外观的成型体。另外，水性分散体-1 的分散性良好，在密合性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验中，没有发现特别的问题。结果如表 13b 所示。

[比较例 3b~5b]

使用 PP 基材-6、PP 基材-10 以及 PP 基材-19 作为基材，在其上涂饰水性分散体-12，进行涂膜试验。密合性试验的结果都是 65/100，耐水性试验的结果都是 5/100，而且在涂膜外观发生了起泡，所以是一种不具备实际应用的涂料。结果如表 13b 所示。

表 10b

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径 μm					分	
实施例 1b	水性分散体-1	良好	0.25	PP 基材-1	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-2	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-3	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-4	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-5	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-7	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-8	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 2b	水性分散体-2	良好	0.10	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 3b	水性分散体-3	良好	0.30	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 4b	水性分散体-4	良好	0.30	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 5b	水性分散体-5	良好	0.25	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 6b	水性分散体-6	良好	0.15	PP 基材-6	100/100	100/100	○	120	
实施例 7b	水性分散体-7	良好	0.35	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 8b	水性分散体-8	良好	0.35	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 9b	水性分散体-9	良好	0.10	PP 基材-6	100/100	100/100	○	>120	
实施例 10b	水性分散体-10	良好	0.30	PP 基材-6	100/100	100/100	◎	100	

表 11b

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径 μm					分	
实施例 11b	水性分散体-1	良好	0.25	PP 基材-9	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-10	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-11	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-12	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-13	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-14	100/100	100/100	◎	>120	
实施例 12b 实施例 13b 实施例 14b 实施例 15b 实施例 16b 实施例 17b 实施例 18b 实施例 19b 实施例 20b	水性分散体-2 水性分散体-3 水性分散体-4 水性分散体-5 水性分散体-6 水性分散体-7 水性分散体-8 水性分散体-9 水性分散体-10	良好	0.10 0.30 0.30 0.25 0.15 0.35 0.35 0.10 0.30	PP 基材-15	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-16	100/100	100/100	◎	>120	
				PP 基材-14	100/100	100/100	◎	110	
				PP 基材-10	100/100	100/100	◎	110	
				PP 基材-10	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-10	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-10	100/100	100/100	○	100	
				PP 基材-10	100/100	100/100	◎	110	
				PP 基材-10	100/100	100/100	◎	100	
				PP 基材-10	100/100	100/100	○	>120	

表 12b

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径					分	耐汽油性
			μm						
实施例 21b	水性分散体-1	良好	0.25	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
				PP 基材-20	100/100	100/100	◎		>120
				PP 基材-21	100/100	100/100	◎		>120
				PP 基材-22	100/100	100/100	◎		>120
				PP 基材-23	100/100	100/100	◎		>120
				PP 基材-24	100/100	100/100	◎		>120
				PP 基材-25	100/100	100/100	◎		>120
实施例 22b	水性分散体-2	良好	0.10	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
实施例 23b	水性分散体-3	良好	0.30	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
实施例 24b	水性分散体-4	良好	0.30	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
实施例 25b	水性分散体-5	良好	0.25	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
实施例 26b	水性分散体-6	良好	0.15	PP 基材-19	100/100	100/100	○		>120
实施例 27b	水性分散体-7	良好	0.35	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
实施例 28b	水性分散体-8	良好	0.35	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		>120
实施例 29b	水性分散体-9	良好	0.10	PP 基材-19	100/100	100/100	○		>120
实施例 30b	水性分散体-10	良好	0.30	PP 基材-19	100/100	100/100	◎		100

表 13b

	涂料成分 (A)	分散稳定性		基材 (B)	密合性	耐水性	漆膜外观	耐汽油性	
		分散状态	平均粒径					分	值
			μm						
比较例 1b	水性分散体-1	良好	0.10	PP 基材-17	100/100	100/100	呈皱纹布状、漆膜品质差	100	
比较例 2b	水性分散体-1	良好	0.10	PP 基材-18	100/100	100/100	呈皱纹布状、漆膜品质差	100	
比较例 3b	水性分散体-12	良好	0.10	PP 基材-6	65/100	5/100	×起泡	未评价	
比较例 4b	水性分散体-12	良好	0.10	PP 基材-10	65/100	5/100	×起泡	未评价	
比较例 5b	水性分散体-12	良好	0.10	PP 基材-19	65/100	5/100	×起泡	未评价	

根据本发明，能够提供聚丙烯类水性分散体，所述分散体由于分散粒子小，所以具有充分的稳定性、其涂膜的外观(平滑性)和与聚丙烯基材的密合性都良好、并且能够形成耐水性良好的涂膜。如使用该水性分散体，则能够得到涂膜的密合性优异并且具有优异的刚性、耐冲击性等物
5 性平衡的聚丙烯类树脂涂饰成型体。

实施例 1c~6c 以及比较例 1c~6c

聚丙烯(PP)的合成按照上述实施例 1 中的制造例 1 进行，聚丙烯的改性以及水性乳液的配制也与上述实施例 1 同样地进行。

用于评价涂料用底漆的试样的制作、乳液的分散稳定性试验、密合
10 性试验、耐水性试验以及耐汽油性试验也都与实施例 1 同样地进行。

对于静电粘合剂用途的评价以及墨水用途的评价，按照如下方法进行。

对静电粘合剂用途的评价

向由实施例和比较例得到的复合水性乳液中，加入增稠剂(日本
15 NSC(株)制、ヨドゾケル KA-109)，并使其粘度上升到 20 泊(B 型粘度计)，作为不含甲苯等有机溶剂的水分散型植绒用粘合剂，用棒涂机(江藤机械商会(株)制 No.160，涂布厚度：240 μ m)，将其涂布在上述聚丙烯类试样上，把棉布(JIS 染色牢固度试验用)放在上面，并确认棉布全部被润湿后，放入恒温干燥器中在 80℃干燥 30 分钟。从干燥器中将其取出，2 小时后
20 用拉伸试验器以 50mm/分的拉伸速度进行 180 度剥离试验。

该剥离强度大于等于 1kg/cm 是合格的。

墨水用途的评价

用溶剂分别对由实施例和比较例得到的复合水性乳液进行稀释，来调节固体成分，用 70 μ m 的腐蚀版在 OPP(双螺杆拉伸聚丙烯)膜以及
25 PET(聚对苯二甲酸乙二酯)膜上，进行照相凹版印刷，于室温，用テスト一产业(株)生产的热压机(ヒートシーラー)以 1kg/cm²G、1 秒的条件密封后，用オリエンテック(株)制拉伸试验器以拉伸速度为 300mm/分的条件测定剥离速度。

该剥离速度大于等于 200g/cm 是合格的。

实施例 1c

将 100g 由上述改性的 PP 乳液制造例 1 所配制的改性的 PP 乳液(树脂固体成分: 20 重量%, 平均粒径: 0.15μ)和 200g 的 Permuthane RU-40-350(星・日本(スタール・ジャパン)(株)生产的聚碳酸酯聚氨酯水性乳液, 树脂固体成分: 40 重量%)充分混合, 得到聚烯烃类/聚氨酯类复合水性乳液组合物。

实施例 2c

在上述实施例 1c 中, 进一步混入 90g 水性嵌段异氰酸酯(旭化成(株)制, デュラネート X-1118, 树脂固体成分=30%), 充分混合, 得到聚丙烯类/聚氨酯类复合水性乳液组合物。

实施例 3c

在上述实施例 1c 中, 除了用 200g 的 Permuthane EX-60-128(星・日本(株)制丙烯酸类聚合物水性乳液, 树脂固体成分: 33.3 重量%)代替 Permuthane RU-40-3503 来作为与改性的 PP 乳液进行复合的乳液以外, 进行同样的操作, 得到聚烯烃类/丙烯酸类聚合物复合水性乳液组合物。

实施例 4c

在上述实施例 3c 中, 除了进一步添加 15g 的 Permuthane XR-5560(星・日本(株)制聚碳化二亚胺类交联剂, 树脂固体成分: 50.1 重量%)以外, 进行同样的操作, 得到含有聚碳化二亚胺类交联剂的聚烯烃类/丙烯酸类聚合物复合水性乳液组合物。

实施例 5c

在上述实施例 1c 中, 除了用 200g 的 EN-107-50(旭电化工业(株)制环氧类聚合物水性乳液, 树脂固体成分: 50.3 重量%)代替 Permuthane RU-40-350 来作为与改性的 PP 乳液进行复合的乳液以外, 进行同样的操作, 得到聚烯烃类/环氧类聚合物复合水性乳液组合物。

实施例 6c

在上述实施例 1c 中, 除了用 200g 的 EN-101-50(旭电化工业(株)制环氧类聚合物水性乳液, 树脂固体成分: 49.2 重量%)以及 15g 的 Permuthane XR-5560(星・日本(株)制聚碳化二亚胺类交联剂, 树脂固体成分: 50.1 重

量%)代替 Permuthane RU-40-350 来作为与改性的 PP 乳液进行复合的乳液以外, 进行同样的操作, 得到含有聚碳化二亚胺类交联剂的聚烯烃类/环氧类聚合物复合水性乳液组合物。

比较例 1c

- 5 在上述实施例 1c 中, 除了用 100g 的ハードレン EH-202(东洋化成工业(株)制氯化聚丙烯类水性乳液, 树脂固体成分: 20 重量%, 平均粒径: $0.53\ \mu\text{m}$)代替由改性的 PP 乳液制造例 1 所配制的改性的 PP 乳液以外, 其他所有操作与实施例 1c 相同, 得到氯化聚丙烯类/聚氨酯类复合水性乳液组合物。

10 比较例 2c

- 在上述实施例 2c 中, 除了用 100g 的ハードレン EH-202(东洋化成工业(株)制氯化聚丙烯类水性乳液, 树脂固体成分: 20 重量%, 平均粒径: $0.53\ \mu\text{m}$)代替由改性的 PP 乳液制造例 1 所配制的改性的 PP 乳液以外, 其他所有操作与实施例 2c 相同, 得到含有嵌段异氰酸酯的氯化聚丙烯类
15 /聚氨酯类复合水性乳液组合物。

比较例 3c

- 在上述实施例 3c 中, 除了用 100g 的ハードレン EH-202(东洋化成工业(株)制氯化聚丙烯类水性乳液, 树脂固体成分: 20 重量%, 平均粒径: $0.53\ \mu\text{m}$)代替由改性的 PP 乳液制造例 1 所配制的改性的 PP 乳液以外,
20 其他所有操作与实施例 3c 相同, 得到氯化聚丙烯类/聚氨酯类复合水性乳液组合物。

比较例 4c

- 在上述实施例 4c 中, 除了用 100g 的ハードレン EH-202(东洋化成工业(株)制氯化聚丙烯类水性乳液, 树脂固体成分: 20 重量%, 平均粒径:
25 $0.53\ \mu\text{m}$)代替由改性的 PP 乳液制造例 1 所配制的改性的 PP 乳液以外, 其他所有操作与实施例 4c 相同, 得到含有聚碳化二亚胺类交联剂的氯化聚丙烯类/丙烯酸类聚合物复合水性乳液组合物。

比较例 5c

 在上述实施例 5c 中, 除了用 100g 的ハードレン EH-202(东洋化成工

业(株)制氯化聚丙烯类水性乳液,树脂固体成分:20重量%,平均粒径: $0.53\mu\text{m}$)代替由改性的PP乳液制造例1所配制的改性的PP乳液以外,其他所有操作与实施例5c相同,得到氯化聚丙烯类/环氧类聚合物复合水性乳液组合物。

5 比较例 6c

在上述实施例6c中,除了用100g的ハードレン EH-202(东洋化成工业(株)制氯化聚丙烯类水性乳液,树脂固体成分:20重量%,平均粒径: $0.53\mu\text{m}$)代替由改性的PP乳液制造例1所配制的改性的PP乳液以外,其他所有操作与实施例6c相同,得到含有聚碳化二亚胺类交联剂的氯化聚丙烯类/丙烯酸类聚合物复合水性乳液组合物。

关于根据以上方法分别得到的复合水性乳液组合物,按照上述“评价方法”的项中所记载的顺序,分别进行乳液稳定性、涂料底漆用途、静电粘合剂用途以及墨水用途的评价试验。

结果归纳在表1c中。

表 1c

用途 试验项目	涂料用途						粘合剂用途	墨水用途	
	分散稳定性试验 分散状态		密合性试验 剥离试验中残留的网格数	耐水试验		耐汽油性			剥离试验
				漆膜外观					
实施例 1c	良好	100/100	100/100	无异常	120 分	合格	合格		
实施例 2c	良好	100/100	100/100	无异常	120 分	合格	合格		
实施例 3c	良好	100/100	100/100	无异常	120 分	合格	合格		
实施例 4c	良好	100/100	100/100	无异常	120 分	合格	合格		
实施例 5c	良好	100/100	100/100	无异常	120 分	合格	合格		
实施例 6c	良好	100/100	100/100	无异常	120 分	合格	合格		
比较例 1c	良好	15/100	11/100	起泡	23 分	不合格	不合格		
比较例 2c	良好	13/100	13/100	起泡	15 分	不合格	不合格		
比较例 3c	良好	25/100	21/100	起泡	26 分	不合格	不合格		
比较例 4c	良好	32/100	27/100	起泡	17 分	不合格	不合格		
比较例 5c	良好	16/100	16/100	起泡	18 分	不合格	不合格		
比较例 6c	良好	32/100	3/100	起泡	31 分	不合格	不合格		

根据本发明，能够得到具有充分分散稳定性、其涂膜的平滑性以及
与聚烯烃基材的密合性良好、且可形成耐水性和耐汽油性良好的涂膜的
聚丙烯类复合水性乳液。