

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 23/10

C08L 23/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94102062.2

[45]授权公告日 2001年12月12日

[11]授权公告号 CN 1076030C

[22]申请日 1994.2.25

[21]申请号 94102062.2

[30]优先权

[32]1993.2.25 [33]JP [31]36320/1993

[32]1994.2.4 [33]JP [31]12907/1994

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 平冈章二 稻垣始

山口昌贤 桥本千夫

审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 40 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 丙烯聚合物组合物

[57]摘要

本发明揭示的丙烯聚合物组合物含(a)丙烯聚合物, (b)烯炔型高弹体和(c)由加热各为特定量的在其分子内含羧基或无水酸基的烯炔聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得的含极性基团的烯炔聚合物组合物。本发明也揭示的丙烯聚合物组合物含有各为特定量的(a)丙烯聚合物, (b)烯炔型高弹体, (c-1)在其分子内含羧基或无水酸基的烯炔聚合物和(c-2)氨基化合物。本发明丙烯聚合物组合物具有优异的用各种涂层涂覆的性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种丙烯聚合物组合物，它包含：
(a) 含量为 1-99 重量份的丙烯聚合物，
(b) 含量为 99-1 重量份的门尼粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$ 为 10-150 的烯烃型高弹体，

所述组份(a)和所述组份(b)的总量为 100 重量份，

和

(c) 含量为在组份(a)和组份(b)总量为 100 重量份中占 1-30 重量份的含极性基团的烯烃聚合物，所述的含极性基团的烯烃聚合物是由加热在其分子内含羧基或无水酸基的烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得，所述烯烃聚合物(c-1)为在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯共聚物或乙烯含量为 1-5%(mol)，且在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯/乙烯无规共聚物。

2. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物，其特征在于，丙烯聚合物(c-1)为乙烯含量为 1-5%(mol)，在 135°C 的萘烷中测得其特性粘度 (η) 为 0.1-1.0dl/g，且在其分子内含有羧基或无水酸基的丙烯/乙烯无规共聚物。

3. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物，其特征在于，氨基化合物(c-2)为 2-氨基乙醇，N-氨基乙基乙醇胺或 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

4. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物，其特征在于，该组合物含有其量为在组份(a)和组份(b)总量为 100 重量份中占 0.01-5 重量份的有机锡化合物和/或三元氨基化合物。

5. 一种丙烯聚合物组合物，它包含：

(a) 含量为 1-99 重量份的丙烯聚合物，



(b)含量为 99-1 重量份的门尼粘度 ML_{1+4} (100°C)为 10-150 的烯烃型高弹体,

所述组份(a)和所述组份(b)的总量为 100 重量份,

(c-1)含量为 1-20 重量份,在其分子内含羧基或无水酸基的烯烃聚合物,所述烯烃聚合物(c-1)为在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯共聚物或乙烯含量为 1-5%(mol),且在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯/乙烯无规共聚物,和

(c-2)含量为 0.01-10 重量份的能与烯烃聚合物(c-1)反应的氨基化合物。

6. 如权利要求 5 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,烯烃聚合物(c-1)为乙烯含量为 1-5%(mol),在 135 °C的萘烷中测得其特性粘度 (η) 为不大于 1dl/g,且在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯/乙烯无规共聚物。

7. 如权利要求 5 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,氨基化合物(c-2)为 2-氨基乙醇, N-氨基乙基乙醇或 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

8. 如权利要求 5 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,该组合物含其量为在以组份(a)和组份(b)总量为 100 重量份为基准中占 0.01-5 重量份的有机锡化合物和/或三元氨基化合物。

说明书

丙烯聚合物组合物

本发明涉及具有优异涂覆（即具有优异涂层粘附性）性能的丙烯聚合物组合物，尤其是涉及那些甚至在组合物不经任何用底漆，溶剂等表面处理的情况下，也显示出对各种涂层如蜜胺树脂涂层和尿烷树脂涂层具有高粘附性能的丙烯聚合物组合物。

由于丙烯聚合物具有各种优异的性能如机械性能，耐热性，耐溶剂性，耐油性和耐化学腐蚀性，因而它们已经广泛地以工业规模进行生产。具有这些性能的丙烯聚合物广泛地用作工业部件的原料，例如汽车部件和电气装置部件，以及日用必需品。由于在其分子中无极性基团，丙烯聚合物是化学惰性且是高度安全的。然而，由于其无极性基团，它们对其它树脂的粘合性是很差的。因此，对于涂覆由丙烯聚合物与例如尿烷树脂涂层制成的模塑产品，需要进行处理以改善产品表面对于树脂涂层的亲合力，如电学处理（例如电晕放电），机械表面粗糙处理，火焰处理，氧气处理或臭氧处理。在实施这些表面处理之前，通常采用事先用溶剂如醇或芳香烃清洗模塑产品表面的方法和用溶剂如三氯乙烯，全氯乙烯，五氯乙烯或甲苯的蒸汽清洗表面的方法。

为了进行任何上述的表面处理，必须具有这种处理的设备，而这在经济上是不利的。此外，任何这种处理都需要很长的时间。除了预处理模塑产品的方法外，也使用用能粘附丙烯聚合物的底漆来涂覆模塑产品，然后将涂层如尿烷树脂涂层施于底漆层表面的方法。然而，在该方法中，需要包括底漆涂层（底层）和面涂层（终层）两个步骤，因此这种方法也需要很长的涂覆时间。而且，也存在这样

的问题，即在模塑产品上形成底漆层和面层涂层的两层结构也需要费用。

至少由丙烯聚合物制成的模塑产品的涂层，通常该模塑产品要经某种处理或如上所述的其它处理。换句话说，常规已知从丙烯聚合物制成的模塑产品在进行涂覆之前必须经过预处理。

因此，长期以来一直渴望能有不需要进行如上所述这种预处理且涂层具有优异粘附性能的丙烯聚合物的出现。

本发明解决了丙烯树脂组合物的上述这些问题，且本发明的一个目的是提供对各种涂层如蜜胺树脂涂层和尿烷树脂涂层具有优异粘合性能的丙烯聚合物组合物。

本发明的第一种丙烯聚合物组合物包含：

(a)含量为 1—99 重量份的丙烯聚合物，

(b)含量为 99—1 重量份的烯烃型高弹体，

所述组份(a)和所述组份(b)的总量为 100 重量份，

和

(c)其量为在组份(a)和组份(b)总量为 100 重量份中占 1—30 重量份的含极性基团的烯烃聚合物，所述含极性基团的烯烃聚合物通过加热在其分子内含羧基或无水酸基的烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得。

本发明的第二种丙烯聚合物组合物包含：

(a)含量为 1—99 重量份的丙烯聚合物，

(b)含量为 99—1 重量份的烯烃型高弹体，

所述组份(a)和所述组份(b)的总量为 100 重量份，

(c-1)在其分子内含羧基或无水酸基的烯烃聚合物，其含量为在组份(a)和组份(b)总量为 100 重量份中占 1—20 重量份，和

(c-2)氨基化合物，其含量为在组份(a)和组份(b)总量为 100 重量份中占 0.01—10 重量份。

本发明的丙烯聚合物组合物将在下面详细描述。

本发明的第一种丙烯聚合物组合物包含：

(a) 丙烯聚合物，

(b) 烯烴型高弹体，和

(c) 含极性基团的烯烴聚合物，它可通过加热在其分子内含羧基或无水酸基的烯烴聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得，

上述各组份都含特定量。

本发明的第二种丙烯聚合物组合物包含：

(a) 丙烯聚合物，

(b) 烯烴型高弹体，

(c-1) 在其分子内含羧基或无水酸基的烯烴聚合物，和

(c-2) 氨基化合物，

上述各组份都含特定量。

首先，将在下面详细描述本发明的丙烯聚合物组合物的各组份。

〔丙烯聚合物(a)〕

用于本发明的丙烯聚合物(a)为丙烯均聚物或丙烯与其它 α -烯烴的共聚物。可与丙烯共聚合的 α -烯烴的例子包括乙烯，1-丁烯，1-戊烯，2-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-丁烯，1-己烯，3-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，3,3-二甲基-1-丁烯，1-庚烯，1-甲基己烯，1-二甲基戊烯，1-三甲基丁烯，1-乙基戊烯，1-辛烯，1-甲基戊烯，1-二甲基己烯，1-三甲基戊烯，1-乙基己烯，1-甲乙基戊烯，1-二乙基丁烯，1-丙基戊烯，1-癸烯，1-甲基壬烯，二甲基辛烯，1-三甲基庚烯，1-乙基辛烯，1-甲乙基庚烯，1-二乙基己烯，1-十二碳烯和十六碳烯。这些 α -烯烴可与丙烯形成无规共聚物或嵌段共聚物。

本发明中，较好的是丙烯均聚物，乙烯含量为2-40%(mol)的结晶丙烯/乙烯嵌段共聚物，和乙烯含量为0.5-10%(mol)的结晶丙

烯/乙烯无规共聚物。

丙烯聚合物(a)的熔融流动速率(MFR,按 ASTM D 1238 在 230 °C 下,负载为 2.16kg 时测量)为 0.05—200g/10min,较好地为 0.05—100g/10min,更好地为 0.5—60g/10min。通过使用这种 MFR 值的丙烯聚合物,可确保优异的模压加工性能。通常要求丙烯聚合物(a)的密度在 0.89—0.92g/cm³ 的范围内。

可用各种方法来制备具有上述这种性能的丙烯聚合物(a)。在一种典型的过程中,丙烯聚合物(a)可在由固体钛催化剂组份和某种有机金属化合物催化剂组份制成的催化剂存在下或在由上述两种组份和电子给(予)体制成的催化剂存在下来进行制备。

用于本过程的固体钛催化剂组份为用各种方法制备的四氯化钛或四氯化钛组合物,并将其负载于其比表面积较好地为不小于 100m²/g 的载体上,或含作为其主要组份的镁,卤素,电子给(予)体(较好地为芳香族羧酸酯或含烷基的醚)和钛,并负载于比表面积较好地为不小于 100m²/g 载体上的钛催化组份。特别是,丙烯聚合物较好地可使用后一种载体型的催化剂组份来制备。

有机金属化合物催化剂组份较好地为有机铝化合物,有机铝化合物的例子包括三烷基铝,二烷基铝卤化物,烷基铝倍半卤化物和烷基铝二卤化物。按所使用的钛催化剂组份的种类,可恰当地选择有机铝化合物。

作为可使用的电子给(予)体的可为含有氧原子,氮原子,磷原子,硫原子,硅原子或硼原子的有机化合物。电子给(予)体的较好例子包括含有这些原子的酯化合物和含有这些原子的醚化合物。

使用上述载体型催化剂组份来制备丙烯聚合物的过程在下述专利中有详细描述,例如,日本专利公开出版物 No. 108385/1975, No. 126590/1975, No. 20297/1976, No. 28189/1976 和 No. 151691/1977,在这些出版物中描述的技术也可用于本发明。

所用的丙烯聚合物(a)的含量为在以丙烯聚合物(a)和烯炔型高弹体(b)总量为100重量份为基准中占1—99重量份,较好地为20—95重量份,更好地为30—80重量份。

[烯炔型高弹体(b)]

用于本发明的烯炔型高弹体(b)为 α -烯炔的共聚物,所述 α -烯炔如乙烯,丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯和1-辛烯,或者是这种 α -烯炔与非共轭二烯的共聚物。

这种非共轭二烯的例子包括二环戊二烯,1,4-己二烯,二环辛二烯,亚甲基降冰片烯和5-亚乙基-2-降冰片烯。

烯炔型高弹体(b)的例子包括由烯炔衍生的无定形高弹体聚合物,所述烯炔如乙烯/丙烯共聚橡胶,乙烯/1-丁烯共聚橡胶,乙烯/丙烯/1-丁烯共聚橡胶,乙烯/丙烯/非共轭二烯共聚橡胶,乙烯/1-丁烯/非共轭二烯橡胶和乙烯/丙烯/1-丁烯/非共轭二烯共聚橡胶。

烯炔型高弹体(b)的门尼粘度[$ML_{1+4}(100\text{ }^\circ\text{C}),\text{JIS K 6300}$]为10-150,较好地为40-120。烯炔型高弹体(b)的碘值(不饱和度)较好地为16或更小。

所使用的烯炔型高弹体(b)的含量为在以丙烯聚合物(a)和烯炔型高弹体(b)总量为100重量份为基准中占99-1重量份,较好地占80—5重量份,更好地占70—20重量份。

[含极性基团的烯炔聚合物(c)]

用于本发明的第一种丙烯聚合物的含极性基团的烯炔聚合物(c)是通过加热在其分子内含羧基或无水酸基的烯炔聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得的。

烯炔聚合物(c-1)

一些用作含极性基团烯炔聚合物组合物(c)的起始原料的烯炔聚合物(c-1)的例子为:

(1) α -烯炔与在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的

共聚物；

(2)借助于将在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物接枝到 α -烯烃均聚物或共聚物上而获得的共聚物；和

(3)借助于将在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物接枝到 α -烯烃与在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的共聚物上而获得的共聚物。

现在将更详细地描述上述烯烃聚合物(1)-(3)。

用于上述烯烃聚合物(1)的 α -烯烃的例子包括如上所列举的可与丙烯共聚的丙烯聚合物(a)相同的 α -烯烃。

用于上述烯烃聚合物(1),在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的例子包括 α , β -不饱和羧酸,如丙烯酸,异丁烯酸, α -乙基丙烯酸,马来酸,富马酸,衣康酸,柠康酸,四氢邻苯二甲酸和甲基四氢邻苯二甲酸; α , β -不饱和羧酸酐,如马来酸酐,衣康酸酐,柠康酸酐和四氢邻苯二甲酸酐;和不饱和羧酸酐,如二环[2.2.1]庚-2-烯-5,6-二羧酸酐。其中,较好地为丙烯酸,马来酸,衣康酸,马来酸酐和衣康酸酐。

在烯烃聚合物(1)中,不饱和化合物与 α -烯烃(不饱和化合物/ α -烯烃)的摩尔比为3/97—40/60,较好地为5/95—35/65。

烯烃聚合物(1)可由如常规的已知方法如高压自由基聚合反应来制备。在由高压自由基聚合反应法制备烯烃聚合物(1)中,上述不饱和化合物与 α -烯烃在自由基引发剂存在下,在反应容器保持在1,000-3,000atm压力,温度在90-300°C下进行共聚合。

由上述过程制备的烯烃聚合物(1)在每100%(重量)烯烃聚合物(1)中所含有的羧基或无水酸基的量为0.01—50%(重量),较好地为0.05—10%(重量)。

对由上述过程制备的烯烃聚合物(1)的特性粘度并无特别的限定,但从在丙烯聚合物组合物中的分散性的观点来看,低分子量的

烯烃聚合物(1)是较好的。在 135 °C 时的萘烷中测得的烯烃聚合物(1)的特性粘度较好地为在 0.1—2.0dl/g 的范围内, 更好地为 0.1—1.0dl/g, 最好地为 0.15—0.8dl/g, 特别好地为 0.2—0.5dl/g。

当烯烃聚合物(1)具有如上所述的特性粘度时, 可很方便地制备得丙烯聚合物组合物, 且这样制得的丙烯聚合物组合物具有优异的机械性能和优异的对涂层如尿烷树脂涂层的粘附性能。

用于烯烃聚合物(2)的 α -烯烃的均聚物或共聚物包括的聚合物为如上所述的丙烯聚合物(a)和烯烃型高弹体(b)。具体地, 其例子包括丙烯均聚物, 丙烯/乙烯嵌段共聚物, 丙烯/乙烯无规共聚物, 乙烯/丙烯共聚橡胶, 乙烯/1-丁烯共聚橡胶, 乙烯/丙烯/1-丁烯共聚橡胶, 乙烯/丙烯/非共轭二烯共聚橡胶, 乙烯/1-丁烯/非共轭二烯共聚橡胶和乙烯/丙烯/1-丁烯/非共轭二烯共聚橡胶。也可用来作为 α -烯烃均聚物的有高密度聚乙烯, 高压低密度聚乙烯, 线性低密度聚乙烯, 聚-1-丁烯和聚-4-甲基-1-戊烯。其中, 从涂层的刚性和粘合性的观点来看, 较好的是丙烯均聚物和其中乙烯含量为 0-10% (mol), 较好地为 1-5% (mol) 的结晶丙烯/乙烯无规共聚物。

用于烯烃聚合物(2)的在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的例子是与如前所述使用于烯烃聚合物(1)相同的化合物。

用于烯烃聚合物(3)的 α -烯烃与不饱和化合物的共聚物的例子包括乙烯/丙烯酸共聚物, 乙烯/异丁烯酸共聚物, 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯/乙烯醇共聚物, 乙烯/丙烯酸乙酯共聚物和乙烯/马来酸酐共聚物。

用于烯烃聚合物(3)的在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的例子如前述用于烯烃聚合物(1)相同的化合物。

烯烃聚合物(2)和(3)可在自由基引发剂存在下通过加热 α -烯烃均聚物, α -烯烃共聚物, α -烯烃聚合物(例如, α -烯烃和不饱和化合物的共聚物)和在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物以

实现接枝反应而获得。

至于自由基引发剂，可使用有机过氧化物和偶氮化合物。

有机过氧化物的具体例子包括：

过氧化酮缩醇，如 1,1-双(叔-丁基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷，1,1-双(叔-丁基过氧化)环己烷，2,2-双(叔-丁基过氧化)辛烷，4,4-双(叔-丁基过氧化)戊酸正-丁酯和 2,2-双(叔-丁基过氧化)丁烷，

二烷基过氧化物，如二-叔-丁基过氧化物，二枯基过氧化物，叔-丁基枯基过氧化物， α, α' -双(叔-丁基过氧化-间-异丙基)苯，2,5-二甲基-2,5-双(叔-丁基过氧化)己烷和 2,5-二甲基-2,5-双(叔-丁基过氧化)己炔-3；

二酰基过氧化物，如乙酰基过氧化物，异丁酰基过氧化物，辛酰基过氧化物，癸酰基过氧化物，月桂酰基过氧化物，3,5,5-三甲基己酰基过氧化物，苯甲酰基过氧化物，2,4-二氯苯甲酰基过氧化物和间-甲苯酰基过氧化物。

过氧化酯，如过氧化乙酸叔-丁酯，过氧化异丁酸叔-丁酯，过氧化-2-乙基己酸叔-丁酯，过氧化月桂酸叔-丁酯，过氧化苯甲酸叔-丁酯，过氧化异邻苯二甲酸二-叔-丁酯，2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧化)己烷，叔-丁基过氧化马来酸，过氧化异丙基碳酸叔-丁酯和过氧化辛酸枯酯；和

氢过氧化物，如叔-丁基氢过氧化物，枯烯氢过氧化物，二异丙基苯氢过氧化物，2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物和 1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物。

其中，较好地为 1,1-双(叔-丁基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷，二-叔-丁基过氧化物，二枯基过氧化物，2,5-二甲基-2,5-双(叔-丁基过氧化)己烷，2,5-二甲基-2,5-双(叔-丁基过氧化)己炔-3，苯甲酰基过氧化物，2,4-二氯苯甲酰基过氧化物，间-甲苯酰基

过氧化物和过氧化-2-乙基己酸叔-丁酯。

偶氮化合物例如，偶氮异丁腈。

上述所列举的自由基引发剂可单独地或结合起来使用。

所使用的在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的量为在以 α -烯烃聚合物 100 重量份为基准中占 0.01—50 重量份，较好地占 0.1—40 重量份。

所使用的自由基引发剂的量为在以 α -烯烃聚合物 100 重量份为基准中占 0.01—10 重量份，较好地占 0.05—8 重量份。

接枝改性可由常规的已知方法，例如由下述加工方法进行。

(i)在自由基引发剂的存在下，通过捏合设备如强烈混合机或挤压机，将 α -烯烃聚合物和在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物进行熔融捏合的加工方法。

这种捏合较好地是在惰性气体如氮气氛中进行。此处所使用的捏合温度是使所使用的自由基引发剂的半衰期为 1 分钟的温度，通常为 150—280 °C，较好地为 170—240 °C，捏合时间通常为 30 秒—20 分，较好地为 1—10 分。

(ii)在搅拌下，将在其分子内含羧基和无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂加到熔融状态的 α -烯烃聚合物中，使它们相互混合的方法。

该搅拌较好地是在惰性气体如氮气氛中进行，此处所用的搅拌温度是使自由基引发剂的半衰期达 1 分钟的温度，通常为 150—280 °C，较好地 170—240 °C。混合时间通常为 0.5-10 小时，较好地 1—5 小时。在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂可在 α -烯烃聚合物熔融过程中一起加入，或可分别滴加入熔融 α -烯烃聚合物中。

(iii)将在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂加至 α -烯烃聚合物的有机溶剂溶液中，并将其加热的方法。

这种加热较好地是在惰性气体如氮气中进行，此处所用的加热温度是使自由基引发剂的半衰期为 1 分钟的温度，通常为 100—200℃，较好地为 120—180℃。加热时间通常为 0.5—10 小时，较好地 1—5 小时。在其分子内含有羧基或无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂可以在当 α -烯烃聚合物溶于有机溶剂时一起加入，或可以分别滴加入 α -烯烃聚合物有机溶剂溶液中。

可用作有机溶剂的为芳香烃如苯，甲苯和二甲苯；脂环族烃如环己烷和甲基环己烷；和氯型烃如氯苯和二氯苯。

(iv) 将在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂加入 α -烯烃聚合物的水分散体中，并将其加热的方法。

这种加热较好地是在惰性气体如氮气中进行。此处所使用的加热温度通常为 60—150℃，较好地为 80—100℃，加热时间通常为 0.5—10 小时，较好地为 1—5 小时。在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂可在当 α -烯烃聚合物分散于水中时一起加入，或可分别滴加入 α -烯烃聚合物的水分散体中。

除了上述列举的自由基引发剂，水可溶的过硫酸盐如过硫酸钾和过硫酸铵也可用作自由基引发剂。

(v) 在自由基引发剂存在下，在不高于 α -烯烃聚合物熔点的温度下，例如在丙烯聚合物的情况下是不高于 165℃，或者在乙烯聚合物的情况下是不高于 140℃，加热 α -烯烃聚合物和在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物的方法。

这种加热较好地是在惰性气体如氮气中进行。加热时间通常为 0.5—10 小时，较好地为 1—5 小时。在其分子内含羧基或无水酸基的不饱和化合物和自由基引发剂可在加热 α -烯烃聚合物时一起加入，或可分别滴加入已加热的 α -烯烃聚合物中。

在上述的改性方法中，较好的是方法(ii)和(iii)，其中接枝量可很容易地达到很大，且可很容易地制得具有在 135℃ 的萘烷中测得的

特性粘度不大于 1.0dl/g 的改性烯烃聚合物。

在用上述方法制备的烯烃聚合物(2)或(3)中,所含的羧基或无水酸基的量为在每 100%(重量)的烯烃聚合物(2)或(3)中占 0.01—50%(重量),较好地为占 0.05—10%(重量)。

对用上述方法制备的烯烃聚合物(2)或(3)的特性粘度并无特别的限定,但从在丙烯聚合物组合物中的分散性的观点上来看,这些烯烃聚合物较好地为低分子量。在 135 °C 时的萘烷中测得的烯烃聚合物(2)或(3)的特性粘度较好地为在 0.1—2.0dl/g 的范围内,更较地为 0.1—1.0dl/g,最好地为 0.15—0.8dl/g,特别好地为 0.2—0.5dl/g。

当烯烃聚合物(2)或(3)具有以上所述的特性粘度时,可很容易地制备丙烯聚合物组合物,且这样制得的丙烯聚合物组合物具有优异的机械性能和对涂层如尿烷树脂涂层具有优异的粘附性能。

用于本发明较好的烯烃聚合物(c-1)为在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯均聚物,或者其乙烯含量为 1—5%(mol),且在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯/乙烯无规共聚物。在各种丙烯/乙烯无规共聚物中,所使用的特别好的是乙烯含量为 1—5%(mol),在 135 °C 的萘烷中测得的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1—1.0dl/g,且在其分子内含羧基或无水酸基的丙烯/乙烯无规共聚物。

氨基化合物(c-2)

用于本发明的氨基化合物(c-2)为在其分子内至少含有一个氨基的化合物。

氨基化合物的例子包括:

氨基醇类,如 2-氨基乙醇,3-氨基-1-丙醇,4-氨基-1-丁醇,5-氨基-1-戊醇,2-氨基-1-丁醇,2-氨基-2-甲基-1-丙醇,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇,N-氨基乙基乙醇胺和 2-(2-氨基乙氧基)乙醇;

二胺类,如亚乙基二胺,亚丙基二胺,三亚甲基二胺,四亚甲

基二胺，五亚甲基二胺和六亚甲基二胺；

多胺类，如二亚乙基三胺，三亚乙基四胺和四亚乙基五胺；

二羧酸酰胺类，如草酰胺，丙二酰胺，琥珀酰胺，己二酰二胺，苹果酰胺和右旋-酒石酰胺；

胍类，如甲胍和乙胍；和

芳香胺类，如亚苯基二胺，甲苯二胺，N-甲基二胺，N-甲苯基二胺和氨基二苯基胺。

其中，2-氨基乙醇，N-氨基乙基乙醇胺和 2-(2-氨基乙氧基)乙醇是特别好的。

如上所述，含极性基团的烯烃聚合物(c)可通过加热在其分子内含羧基或无水酸基的烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得。所用的氨基化合物(c-2)的量为在烯烃聚合物(c-1)中所含羧基或无水酸基摩尔数的 0.3—100 倍，较好地为 0.5—50 倍，更好地为 1-20 倍。

可用下述方法来实现两组份的加热：

(I) 烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)的熔融捏合方法；

(II) 将烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)溶于有机溶剂并加热所得溶液的方法；

(III) 将烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)分散于水系介质并加热所得水分散体的方法；和

(IV) 在不低于烯烃聚合物(c-1)熔点的温度下，加热烯烃聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)的方法。

对由上述过程制备的含极性基团的烯烃聚合物(c)的特性粘度并无特别的限定，但从在丙烯聚合物组合物中的分散性的观点来看，含极性基团的烯烃聚合物(c)较好地是为低分子量。在 135℃ 的萘烷中测得的含极性基团的烯烃聚合物(c)的特性粘度较好地为 0.1—2.0dl/g，更好地为 0.1—1.0dl/g，最好地 0.15—0.8dl/g，特

别好地为 0.2-0.5dl/g。

以在烯烴聚合物(c-1)中所含的羧基或无水酸基的反应比为基准计算, 烯烴聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)的反应比是在 30—100% 的范围内, 较好地为 50-100%, 更好地为 80-100%。

在按如上所述制备得含极性基团的烯烴聚合物组合物(c)后, 若需要的话, 可除去未反应的氨基化合物(c-2)以纯化组合物(c)。纯化可借助于下述方法来实现。

(X)通过加热以熔融含极性基团的烯烴聚合物(c), 然后将熔融的烯烴聚合物(c)暴露于高真空下, 以蒸发未反应的氨基化合物(c-2)来将其除去的方法;

(Y)将含极性基团的烯烴聚合物(c)溶于有机溶剂中, 然后将所得溶液引入烯烴聚合物(c-1)的不良溶剂中, 然后用过滤来分离液相的方法; 和

(E)用烯烴聚合物(c-1)的不良溶剂洗涤含极性基团的烯烴聚合物(c)粉末的方法。

即使含极性基团的烯烴聚合物(c)包含未反应的氨基化合物(c-2), 它也可用于制备本发明的丙烯聚合物组合物, 且也不会影响本发明的目的。

在本发明的第一种丙烯聚合物组合物中, 所用的含极性基团的烯烴聚合物(c)的量为以在丙烯聚合物(a)和烯烴型高弹体(b)总量 100 重量份为基准中占 1—30 重量份, 较好地占 1—10 重量份, 更好地为 2—7 重量份。

在本发明的第二种丙烯聚合物组合物中, 在向丙烯聚合物(a)和烯烴型高弹体(b)中加入在其分子内含羧基或无水酸基的烯烴聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)。

在这种情况下, 所使用的烯烴聚合物(c-1)的量为以在丙烯聚合物(a)和烯烴型高弹体(b)总量 100 重量份为基准中占 1—20 重量

份，较好地占 2—10 重量份，更好地占 3—7 重量份；所使用的氨基化合物(c-2)的量为以在丙烯聚合物(a)和烯炔型高弹体(b)总量 100 重量份为基准中占 0.01-10 重量份，较好地占 0.05—7 重量份，更好地占 0.1—5 重量份。

〔丙烯聚合物组合物的制备〕

本发明的第一种丙烯聚合物组合物是通过下述过程来制备的，熔融捏合 1-99 重量份的丙烯聚合物(a)，99-1 重量份的烯炔型高弹体(b)〔其前提为组份(a)和组份(b)的总量为 100 重量份〕，和 1-30 重量份的通过加热在其分子内含羧基或无水酸基的烯炔聚合物(c-1)和氨基化合物(c-2)而获得的含极性基团的烯炔聚合物组合物(c)。

本发明的第二种丙烯聚合物组合物是通过下述过程来制备的，熔融捏合 1-99 重量份的丙烯聚合物(a)，99-1 重量份的烯炔型高弹体(b)，〔其前提为组份(a)和组份(b)的总量为 100 重量份〕，1-20 重量份的在其分子内含羧基或无水酸基的烯炔聚合物(c-1)，以及 0.01-10 重量份的氨基化合物(c-2)。

为了制备本发明的第一种或第二种丙烯聚合物组合物(下面有时简称为“丙烯聚合物组合物”)，通过实施常规丙烯聚合物使用的混合方法将上述各组份均匀混合使各组份的量均在上述规定的范围内。在这种混合中，同时将所有组份混合。而且，也可以将一些组份预混合以制备所谓的“母炼胶”(master batch)，然后将母炼胶与剩余的组份相混合。

在制备本发明的丙烯聚合物组合物中，可再加入有机锡化合物和/或三元氨基化合物。

本发明中，有机锡化合物和三元氨基化合物分别在多元醇的羟基与异氰酸酯产生尿烷键的反应中起催化剂的作用。

用于本发明的有机锡化合物可由下述结构式来表示：



其中 R_1 为含 4-10 个碳原子的烷基, X_1 为含 4-10 个碳原子的烷基, 氯原子或羟基, Y_1 和 Y_2 分别为氯原子, $-OCOR_2$ (其中 R_2 为烷基, 芳基或烯丙烷基) 或羟基, 且 Y_1 和 Y_2 可相互相同或不相同。

这种有机锡化合物的具体例子包括:

$n-C_4H_9Sn(OH)_2Cl$, $n-C_4H_9Sn(OH)Cl_2$, $n-C_4H_9SnCl_3$, $C_8H_{17}Sn(OH)_2Cl$, $C_8H_{17}Sn(OH)Cl_2$, $C_8H_{17}SnCl_3$, $n-C_4H_9Sn(OH)_2OCOC_7H_{15}$, $n-C_4H_9Sn(OH)_2OCOC_{11}H_{23}$, $n-C_8H_{17}Sn(OH)_2OCOC_7H_{15}$, $n-C_8H_{17}Sn(OH)_2OCOC_{11}H_{23}$, $n-C_4H_9Sn(OCOC_7H_{15})_3$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 和 $(n-C_4H_9)Sn(OCOCH=CHCOOCH_2Ph)_2$ 。

其中, 较好地为 $n-C_4H_9SnCl_3$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 和 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 。

所使用的有机锡化合物的量为在以丙烯聚合物(a)和烯炔型高弹体(b)总量 100 重量份为基准中占 0.01-5 重量份, 较好地点 0.05-3 重量份。

用于本发明的三元氨基化合物的具体例子包括: 二甲基丙胺, 二乙基丙胺, 三(二甲基氨基甲基)苯酚, 四胍, N,N-二丁基乙醇胺, N-甲基-N,N-二乙醇胺, 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷, 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯和四甲基丁烷二胺。

所使用的三元氨基化合物的量为在以丙烯聚合物(a)和烯炔型高弹体(b)总量 100 重量份为基准中占 0.01-5 重量份, 较好地占 0.05-3 重量份。

由于上述有机锡化合物或三元氨基化合物在尿烷树脂的多羟基化合物与异氰酸酯化合物的熟化反应中起着催化剂的作用, 因而含有这些化合物的本发明的丙烯聚合物组合物具有极高的涂层粘合

(附)性。

若需要的话，本发明的丙烯聚合物组合物可含有各种添加剂如其它的热塑性树脂，柔软剂，填料，颜料，稳定剂，增塑剂，阻燃剂，润滑剂，抗静电剂和电学性能改进剂，并且不会破坏本发明丙烯聚合物组合物的物理性能和涂层的粘合性。

详细地，其它可加入的热塑性树脂的例子包括高密度聚乙烯，中密度聚乙烯，高压低密度聚乙烯，线性低密度聚乙烯，聚-1-丁烯，丙烯/1-丁烯共聚物，苯乙烯/丁二烯(/苯乙烯)嵌段共聚物及其氢化产物，和苯乙烯/异戊二烯(/苯乙烯)嵌段共聚物及其氢化产物。

本发明所使用的柔软剂为例如矿物油柔软剂。矿物油柔软剂为高沸点石油馏份，它用于减弱烯烃型高弹体的分子间作用以便于加工，增加任选加入的填料如炭黑和白炭黑的分散性，或者降低硫化胶的刚性以改进其柔韧性或弹性。这些矿物油柔软剂可分成石蜡型，萘型和芳香型。

可用于本发明的填料的例子包括轻质碳酸钙，重质碳酸钙，碱式碳酸钙，氢氧化铝，氢氧化镁，氧化镁，高岭土，粘土，叶蜡石，丝云母，滑石，硅酸钙(硅灰石，硬硅钙石，瓣状硅酸钙)，硅藻土，硅酸铝，硅酐，含水硅酸，云母，硅酸镁(石棉，PFM(加工过的矿物纤维)，海泡石)，钛酸钾，elestadite，石膏纤维，玻璃球，硅石球，飘尘球，shirasu球，碳质球，有机型球(例如，酚树脂，脲树脂，苯乙烯树脂，偏氯纶树脂)，硅石，矾土，硫酸钡，硫酸铝，硫酸钙，硫酸镁，二硫化钼，石墨，玻璃纤维(例如，碎线段，粗纱，磨碎的玻璃纤维，玻璃薄片)，切割纤维，硬纤维(rock fiber)，微小纤维，碳纤维，芳香族聚酰胺纤维，钛酸钾纤维，苯并呋喃-茛树脂和石油树脂。

本发明所使用的着色剂的例子包括炭黑，氧化钛，锌白，氧化

铁红，群青，普鲁士蓝，偶氮颜料，亚硝基颜料，湖颜料和酞菁颜料。

在本发明的丙烯聚合物组合物中可加入常规已知的如那些酚型，亚硫酸盐型，苯基（链）烷烃型，亚磷酸盐型和胺型的热稳定剂，老化抑制剂，耐候稳定剂，抗静电剂，和润滑剂如金属皂和蜡，其量为通常用于烯炔塑料或烯炔共聚橡胶的量。

本发明的丙烯聚合物组合物中可由将上述各组份进行熔融捏合来制备。

至于捏合设备，混合辊，强力混合机（例如，班伯里密炼机，捏合机），单螺杆挤压机或双螺杆挤压机都可使用，且所希望的捏合设备是非开放型的。

捏合通常是在 150—280℃，较好地是在 170—240℃ 的温度下进行 1—20 分钟，较好地 1—10 分钟。

通常，将这样获得的组合物颗粒制成丸状，并通过通常用于各种热塑性树脂的模塑方法，例如注射模塑，挤压模塑和压延，将上述丸粒模塑成所需的产品。

由本发明丙烯聚合物组合物制得的模塑产品具有优异的涂层如尿烷树脂涂层和氨基树脂涂层粘合性。

尿烷树脂涂层通常是那些由聚异氰酸酯与多羟基化合物反应所形成的涂膜层，且它们包括两种类型，即，单组分型和双组分型。而且，在尿烷树脂涂层中使用嵌段型异氰酸酯是一种粉末状涂层。由本发明丙烯聚合物组合物获得的模塑产品对任何这些类型的尿烷树脂涂层都具有良好的亲合力。

氨基树脂涂层包括蜜胺树脂涂层，苯并胍胺涂层和脲树脂涂层。这些涂层是那些由下述过程形成的涂层膜，该过程包括将含氨基的起始原料与甲醛反应制得具有高反应活性的单体，然后将单体进行加成缩合产生羟甲基，羟甲基与醇中的羟基反应。这些涂层可

通过将它们与具有塑性的油-改性醇酸树脂，无油醇酸树脂，油漆，丙烯酸树脂或环氧酯树脂混合起来使用。

下面描述所使用的涂层方法中的一个例子，例如使用上述涂层中的尿烷树脂涂层。将由本发明丙烯聚合物组合物制成的模塑产品用水洗涤，并且普通的工业洗涤剂清洗，至少各一次，然后再用水洗，加热至干燥。这样，当涂覆由本发明丙烯聚合物组合物制成的模塑产品时，常规的使用氯型溶剂蒸汽的清洗处理（表面处理）并不总是必须的。这种干的模塑产品用尿烷树脂涂层涂覆，然后若需要的话进行加热，形成尿烷树脂涂层膜。尽管不进行任何使用氯溶剂蒸汽的清洗处理，这样形成的涂层膜对模塑产品也具有优异的高粘合性能。

本发明的第一种丙烯聚合物组合物分别含有各种特定量的丙烯聚合物，烯炔型高弹体和含特定极性基团的烯炔聚合物，该组合物对涂层如尿烷树脂涂层，氨基树脂涂层等具有优异的粘合（附）性。

本发明的第二种丙烯聚合物组合物分别含有各种特定量的丙烯聚合物，烯炔型高弹体，在其分子内含羧基或无水酸基的烯炔聚合物和氨基化合物，该组合物对涂层如尿烷树脂涂层，氨基树脂涂层等具有优异的粘合（附）性。

而且，如上所述的本发明丙烯聚合物组合物具有优异的模压加工性能，使它们能由通常热塑性塑料所使用的设备来模塑，且它们适合于挤压模塑，压延，注射模塑等。

基于上述性能，本发明的丙烯聚合物组合物可广泛地用于需用涂层涂覆的部件或材料，例如，汽车部件，摩托车部件，电气设备部件，日用必需品，民用工程和建筑材料，常用的工业材料，办公和信息机械，填充材料，体育用品和医用器械。

本发明将进一步结合下述实施例描述，但应该理解成是本发明并不局限于这些实施例。

下述实施例和对比实施例所使用的丙烯聚合物组合物的各种物理性质按下述方法测量。

(1) 挠曲模量(Fm)

挠曲模量按 ASTM D 790 使用厚度为 1/8 英寸的样品来测量。

(2) 涂层试验

实施例 1-28 和 31-47 及对比实施例 1-6 和 9-11 的涂层试验按下述方法进行。

样品的制备

用下述涂层来涂覆由 50 吨注射模塑机制成的正方形板。在用涂层涂覆之前，用浸渍了异丙醇的布擦洗正方形板的表面。

涂布

(a) 用空气喷枪将双组分尿烷树脂涂料 (商品名: R-271, 购自 Nippon B Chemical K. K) 涂覆在正方形板上, 使在干基材上的涂膜层的厚度为 $60\mu\text{m}$, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 分钟。

(b) 用空气喷枪将蜜胺树脂涂料 (商品名: Flexene #105, 购自 Nippon B Chemical K. K) 涂覆在正方形板上, 使在干基材上的涂膜层的厚度为 $60\mu\text{m}$, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 分钟。

横切粘合试验

按如 JIS K 5400 中所述的横切粘合试验来评定粘合性能。这就是, 制备能提供横切 (即方格状) 的样品, 并在样品上粘上 Cellotape 胶带 (商品名, 购自 Nichiban Co. Ltd.), 然后, 在 90° 的方向上快速地拉动 Cellotape 胶带, 将胶带从样品上剥离下来。记下留在正方形板上涂层方格的数目, 将该数目作为粘合性能的指标。

剥离强度试验

在基材上形成涂层膜, 用切刀刀片在涂层膜上每隔 1cm 切割, 直至刀片达到基材。然后, 将涂层膜的过缘从基材上剥离下来, 接着以 $50\text{mm}/\text{min}$ 的速率在 180° 方向上拉动该剥离的边缘, 直至涂层

膜从基材上剥离下来，由此来测量剥离强度。

参考实施例 1

[改性丙烯聚合物(1)的制备]

将 50g 丙烯均聚物(MFR: 10g/10min (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg))和 500ml 对-二甲苯加入至 1-升玻璃分离烧瓶中，然后加热至 130 °C，以使丙烯均聚物溶于对-二甲苯中。

然后，在 4 小时内，在所得溶液中滴加入 5g 马来酸酐和 0.5g 二枯基过氧化物，接着再加热 2 小时。此后，使溶液保持冷却，然后加入丙酮，获得用马来酸酐接枝改性的丙烯均聚物（即，前面所述的化合物(c-1)，下面简称“GPP-1”）。

由红外吸收光谱分析测得 GPP-1 的马来酸酐的接枝量为 3.0%（重量）。在 135 °C 的萘烷中测得 GPP-1 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.38dl/g。

参考实施例 2

[加热改性丙烯聚合物(1)和氨基化合物的混合物]

将 50g 在参考实施例 1 中获得的 GPP-1，3g 2-氨基乙醇和 500ml 对-二甲苯加入 1-升玻璃分离烧瓶中，在搅拌下，加热至 140 °C 持续 3 小时。由 GPP-1 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系中 2-氨基乙醇的摩尔比为 1:3.2。

然后，使烧瓶中的内容物保持冷却，并加入 3 升丙酮，以用过滤来分离沉淀，接着，沉淀再用 2 升丙酮洗涤并分别过滤三次。将所得沉淀进行真空干燥，获得含极性基团的丙烯聚合物（即，前文所述的组份(c)，下面简称“MPP-1”）。

由所得 MPP-1 的元素分析测得氮原子的含量，通过计算得到无水酸基的反应比为 90%。在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-1 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.35dl/g。

参考实施例 3

[改性丙烯聚合(2)的制备]

将 1,000g 丙烯/ 乙烯无规共聚物(MFR: 40g/10min(ASTM D 1238, 230℃, 负载为 2.16kg), 乙烯含量: 2%(mol)) 加入到 5 升反应容器中, 并加热至 380℃, 然后在该温度下搅拌 1 小时以实现热降解。使该降解产物保持冷却后, 对其进行研磨, 使所得颗粒通过 20-英寸筛目的筛网。

在 135℃ 的萘烷中测量所得到的丙烯/ 乙烯无规共聚物 (下面简称“DPP-1”) 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.30dl/g。

将 300g 所得到的 DPP-1 加入到 1 升玻璃分离烧瓶中, 并用氮气清洗该体系。

随后, 将该 DPP-1 加热至 170℃ 使之熔融, 接着, 在 5 小时内, 向该体系中滴加入 15g 马来酸酐和 3.5g 二-叔-丁基过氧化物。再将熔融的 DPP-1 加热 2 小时, 然后降低体系的压力, 在 5mmHg 的压力下, 使该体系脱气 1 小时。脱气后, 将体系冷却至 160℃, 以获得改性的丙烯聚合物 (即前文所述的组份(c-1), 下面简称“GPP-2”)。

由红外吸收光谱分析测量, 所得的 GPP-2 中马来酸酐的接枝量为 4.5%(重量)。在 135℃ 的萘烷中测得 GPP-2 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.35dl/g。

参考实施例 4

[加热改性丙烯聚合物(1)和氨基化合物的混合物]

将 300g 在参考实施例 1 中获得的 GPP-1 和 30g N-氨基乙基乙醇胺加入到 1 升玻璃分离烧瓶中, 然后加热至 170℃ 以使其熔融。由 GPP-1 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系的 N-氨基乙基乙醇胺的摩尔比为 1:2.1。

随后, 在搅拌下加热烧瓶中的内容物 4 小时, 然后, 使该体系保持在 5mmHg 的压力下 1 小时, 以除去未反应的 N-氨基乙基乙醇胺。

然后，使烧瓶中的内容物保持冷却，获得含极性基团的丙烯聚合物（即，前文所述的组份(c)，下面简称“MPP-2”）。

由所得 MPP-2 的元素分析测得氮原子含量，通过计算得出无水酸基的反应比为 85%，在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-2 的特征粘度 $[\eta]$ 为 0.38dl/g。

参考实施例 5

〔改性丙烯聚合物(3)的制备〕

在 1 升的装有双螺旋形螺条的螺旋型搅拌器的不锈钢压热器中装入 100g 在参考实施例 3 中获得的 DPP-1（降解的丙烯/乙烯无规共聚物），用氮气清洗该体系。

随后，在室温下和搅拌 DPP-1 时，将含 2g 马来酸酐，0.8g 苯甲酰过氧化物和 15ml 甲苯的溶液在 10 分钟内滴加入 DPP-1 中。滴加完毕后，在室温下再搅拌所得混合物 30 分钟。然后，将体系温度升至 100 °C，继续在此温度下加热 4 小时，以获得改性后的产物。

然后，在 130 °C 下，将所得的改性后的产物溶于对-二甲苯中，并通过使用丙酮作为不良溶剂，对所得溶液进行再沉淀纯化，获得改性丙烯/乙烯无规共聚物（即，前文所述的组份(c-1)，下面简称“GPP-3”）。

由红外吸收光谱分析所得 GPP-3 中马来酸酐的接枝量为 1.2%（重量）。在 135 °C 的萘烷中测得 GPP-3 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.45dl/g。

参考实施例 6

〔加热改性丙烯聚合物(3)和氨基化合物的混合物〕

在 1 升装有双螺旋形螺条的螺旋型搅拌器的不锈钢压热器中加入 100g 在参考实施例 5 中获得的 GPP-3 和 10g 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。由 GPP-3 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇的摩尔比为 1:8。

随后，在搅拌下，将压热器中的内容物加热 4 小时，然后将体系保持在 5mmHg 的压力下 1 小时，以除去未反应的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

然后，使压热器中的内容物保持冷却，获得含极性基团的丙烯聚合物（即，前述的组份(c)，下面简称“MPP-3”）。

由所得 MPP-3 的元素分析测得氮原子含量，通过计算得到无水酸基的反应比为 80%。在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-3 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.48dl/g。

参考实施例 7

〔改性丙烯聚合物(4)的制备〕

室温下将 100 重量份的丙烯均聚物 (MFR: 0.4g/10min (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg), 1.5 重量份的马来酸酐和 0.08 重量份的 2,5-二甲基-2,5-双(叔-丁基过氧化)己炔-3 在 Henschel 混合机中进行混合。

然后，用双螺杆排气(式)挤塑机(螺杆直径: 30mm, L/D=30)在料筒预置温度为 200 °C 时熔融捏合所得混合物，并造粒。

在 130 °C 下将上述获得的丸粒溶于对-二甲苯中，使用丙酮作为不良溶剂，将获得的溶液进行再沉淀纯化，获得改性丙烯均聚物（即，前文所述的组份(c-1)，下面简称“GPP-4”）。

由红外吸收光谱分析测定所得 GPP-4 中马来酸酐的接枝量为 0.2%(重量)。GPP-4 的 MFR (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg) 为 45g/10min, 在 135 °C 的萘烷中测得其特性粘度 $[\eta]$ 为 1.50dl/g。

参考实施例 8

〔加热改性丙烯聚合物(4)和氨基化合物的混合物〕

将 100 重量份的在参考实施例 7 中获得的 GPP-4 和 5 重量份的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇在 Henschel 混合机中进行混合。由 GPP-

4 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇的摩尔比为 1:10。

然后,用双螺杆排气(式)挤塑机(螺杆直径:30mm, L/D-30)在料筒预置温度为 200 °C 时熔融捏合所得的混合物,以获得含极性基团的丙烯聚合物(即,前文所述的组份(c),下面简称“MPP-4”)。

由所得 MPP-4 的元素分析测得氮原子含量,通过计算得到无水酸基的反应比为 87%。在 135 °C 在萘烷中测得 MPP-4 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.48dl/g。

参考实施例 9

[改性丙烯聚合物(5)的制备]

在 1 升装有双螺旋形螺条的螺旋型搅拌器的不锈钢压热器中装入 100g 丙烯均聚物(MFR: 45g/10min(ASTM D 1238, 230°C, 负载为 2,16kg),平均颗粒直径:0.8mm),并用氮气彻底清洗该体系。

随后,在室温下,搅拌丙烯均聚物时,将含 5g 丙烯酸,0.2g 苯甲酰过氧化物和 10ml 甲苯在 10 分钟内滴加入丙烯均聚物中。滴加完毕后,室温下再搅拌所得混合物 30 分钟。然后,将该体系温度升至 100 °C,接着在该温度下加热 4 小时,获得改性产物。

在 130 °C 下将所获得的改性产物溶于对-二甲苯中,使用丙酮作为不良溶剂,将获得的溶液进行再沉淀纯化,获得改性丙烯均聚物(即,前文所述的组份(c-1),下面简称“GPP-5”)。

由红外吸收光谱分析测得所得的 GPP-5 中丙烯酸的接枝量为 4.2%(重量)。在 135 °C 的萘烷中测得 GPP-5 的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.10dl/g。

参考实施例 10

[加热改性丙烯聚合物(5)和氨基化合物的混合物]

在 1 升装有双螺旋形螺条的螺旋型搅拌器的不锈钢压热器中装入 100g 在参考实施例 9 中获得的 GPP-5 和 10g 2-氨基乙醇。由

GPP-5 中丙烯酸获得的羧基与加入反应体系的 2-氨基乙醇的摩尔比为 1:3。

随后，在搅拌下，将压热器中的内容物加热 4 小时，然后使该体系在 5mmHg 的压力下保持 1 小时，以除去未反应的 2-氨基乙醇。

然后，使压热器中的内容物保持冷却，以获得含极性基团的丙烯聚合物（即，前文所述的组份(c)，下面简称“MPP-5”）。

由所得 MPP-5 的元素分析测得氮原子含量，通过计算得出羧基的反应比为 82%，在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-5 的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.10dl/g。

参考实施例 11

[加热改性丙烯聚合物(2)和氨基化合物的混合物]

将 300g 在参考实施例 3 中获得的 GPP-2，3g 2-氨基乙醇和 500ml 对-二甲苯装入 1 升玻璃分离烧瓶中，在搅拌下加热 3 小时。由 GPP-2 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系的 2-氨基乙醇的摩尔比为 1:1。

随后，将烧瓶中的内容物保持冷却，然后加入丙酮，以获得含极性基团的丙烯聚合物（即，前文所述的组份(c)，下面简称“MPP-6”）。

由所得 MPP-6 的元素分析测得氮原子含量，通过计算得出无水酸基的反应比为 82%，在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-6 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.32dl/g。

参考实施例 12

[加热改性丙烯聚合物(2)和氨基化合物的混合物]

在一个 1 升装有双螺旋形螺条的螺旋型搅拌器的不锈钢压热器中加入 100g 在参考实施例 3 中获得的 GPP-2 和 10g 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。由 GPP-2 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系

的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇的摩尔比为 1:2。

随后,在搅拌下,将压热器中的内容物加热 4 小时,然后将体系保持在 5mmHg 的压力下 1 小时,以除去未反应的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

然后,将压热器中的内容物保持冷却,获得含极性基团的丙烯聚合物(即,前文所述的组份(c),下面简称“MPP-7”)。

由所得 MPP-7 的元素分析测得氮原子含量,通过计算得出无水酸基的反应比为 85%。在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-7 的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.28dl/g。

参考实施例 13

[加热改性丙烯聚合物(5)和氨基化合物的混合物]

将 300g 的在参考实施例 9 中获得的 GPP-5,30g 2-氨基乙醇和 500ml 对-二甲苯加入 1 升玻璃分离烧瓶中。由 GPP-5 中丙烯酸获得的羧基与加入反应体系的 2-氨基乙醇的摩尔比为 1:1。

随后,在搅拌下加热烧瓶中的内容物 3 小时,然后,使之保持冷却,并加入 3 升丙酮,用过滤来分离沉淀。沉淀再用 2 升丙酮洗涤并分别过滤三次。将所得沉淀进行真空干燥,获得含极性基团的丙烯聚合物(即,前文所述的组份(c),下面简称“MPP-8”)。

由所得 MPP-8 的元素分析测得氮原子含量,通过计算得出羧基的反应比为 80%,在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-8 的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.05dl/g。

参考实施例 14

[加热改性丙烯聚合物(4)和氨基化合物的混合物]

将 50g 的在参考实施例 7 中获得的 GPP-4,2gN-氨基乙基乙醇胺和 500ml 对-二甲苯加入至 1 升玻璃分离烧瓶中,并在 140 °C 下加热 3 小时。然后,将烧瓶中的内容物保持冷却,接着加入丙酮,获得改性丙烯聚合物(下面简称“MPP-9”)。

由 GPP-4 中马来酸酐获得的无水酸基与加入反应体系的 N-氨基乙基乙醇胺的摩尔比为 1:3。

由所得 MPP-9 的元素分析测得氮原子含量, 通过计算得出无水酸基的反应比为 85%。在 135 °C 的萘烷中测得 MPP-9 的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.40dl/g。

实施例 1-28

由双螺杆排气(式)挤塑机(螺杆直径:30mm, L/D=42)在料筒预置温度为 200 °C 时, 熔融捏合列于表 1 的各种组份制备丙烯聚合物组合物。由注射模塑机将这种组合物模塑成正方形板, 获得用于前述挠曲试验和涂布试验的样品, 并进行这些试验。

所得结果列于表 1 中。

各组份的详细说明列于下述表 1, 2 和 3 中。

丙烯聚合物(a)

(1) 丙烯均聚物(下面简称“PP-1”)

MFR (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg): 20g/10min

密度: 0.91 g/cm³

(2) 丙烯/乙烯嵌段共聚物(下面简称“PP-2”)

MFR (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg): 14g/10min

乙烯含量: 12%(mol)

密度: 0.91g/cm³

(3) 丙烯/乙烯共聚物(下面简称“PP-3”)

MFR (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg): 40g/10min

乙烯含量: 10%(mol)

密度: 0.91g/cm³

(4) 丙烯/乙烯嵌段共聚物(下面简称“PP-4”)

MFR (ASTM D 1238, 230 °C, 负载为 2.16kg): 40g/10min

乙烯含量: 12%(mol)

密度: 0.91 g/cm^3

烯烴型高彈體(b)

(1) 乙炔/ 丙炔共聚橡膠 (下面簡稱“EPR ”)

MFR (ASTM D 1238, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 負載為 2.16kg): $0.7\text{g}/10\text{min}$

乙炔含量: 81% (mol)

密度: 0.87g/cm^3

(2) 乙炔/ 1-丁炔共聚橡膠 (下面簡稱“EBR ”)

MFR (ASTM D 1238, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 負載為 2.16kg): $0.5\text{g}/10\text{min}$

乙炔含量: 50% (mol)

密度: 0.88g/cm^3

氨基化合物(C-2)

(1) 2-氨基乙醇 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 下面簡稱“A-1 ”)

(2) 2-(2-氨基乙氧基)乙醇 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 下面簡稱“A-2 ”)

(3) N-氨基乙基乙醇胺 ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$, 下面簡稱“A-3 ”)

除了上述組份外的熱塑性樹脂

(1) 線性低密度聚乙烯 (下面簡稱“LLDPE ”)

共聚單體: 1-丁炔

1-丁炔的含量: 2% (mol)

MFR (ASTM D 1238, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 負載為 2.16kg): $25\text{g}/10\text{min}$

密度: 0.92g/cm^3

(2) 苯乙烯/ 丁二炔/ 苯乙烯嵌段共聚物的氫化產物 (下面簡稱“SEBS”)

苯乙烯含量: 30% (重量)

MFR (ASTM D 1238, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 負載為 2.16kg): $4\text{g}/10\text{min}$

有機錫化合物

(1)二月桂酸二丁基锡(下面简称“DBTDL”)

三元氨基化合物

(1)1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(下面简称“DABCO”)

填料

(1)滑石

(2)硫酸镁

对比实施例 1

类似于实施例 1,由注射模塑机将上述 PP-1 模塑成正方形板,获得用于挠曲试验和涂布试验的样品,并进行这些试验。

所得结果列于表 1 中。

对比实施例 2

类似于实施例 1,由注射模塑机将上述 EPR 模塑成正方形板,以获得用于挠曲试验和涂布试验的样品,并进行这些试验。

所得结果列于表 1 中

对比实施例 3-6

由双螺杆排气(式)挤塑机(螺杆直径:30mm, L/D=42)在料筒预置温度为 200 °C 时,熔融捏合列于表 1 的各组份以制备丙烯聚合物组合物,由注射模塑机将这种组合物模塑成正方形板,获得用于前文所述的挠曲试验和涂布试验的样品,并进行这些试验。

所得结果列于表 1 中

表 1-1

组合物〔重量份〕		实施例					
		1	2	3	4	5	6
组份(a)	PP-1	60	60	60	60	70	50
组份(b)	EPR	40	40	40	40	30	50
组份(c)	MPP-1	10	—	—	—	—	—
	MPP-2	—	5	—	—	—	—
	MPP-3	—	—	3	—	—	—
	MPP-4	—	—	—	3	—	—
	MPP-5	—	—	—	—	—	—
	MPP-6	—	—	—	—	—	—
	MPP-7	—	—	—	—	—	—
	MPP-8	—	—	—	—	—	—
	MPP-9	—	—	—	—	7	3
其它热塑性树脂	LLDPE	-	-	-	-	-	10
	SEBS	—	—	—	—	—	—
有机锡化合物	DBTDL	—	—	—	—	—	—
物理性质 FM(kg/cm ²)		10200	10100	9800	9500	12200	7000
涂层的粘合性 蜜胺树脂涂层	横切粘 合试 验	100	100	100	100		
	剥离强 度试 验(*1)	850	760	830	380		
涂层的粘合性 蜜胺树脂涂层	横切粘 合试 验	100	100	100	100	100	100
	剥离强 度试 验(*1)	520	420	500	200	600	820

(*1)剥离强度的单位: g/cm

表 1-1 (续)

		实施例					
组合物(重量份)		7	8	9	10	11	12
组份(a)	PP-1	70	60	60	60	60	60
组份(b)	EPR	30	40	40	40	40	40
组份(c)	MPP-1	5	—	—	—	—	—
	MPP-2	—	—	—	—	—	—
	MPP-3	—	—	—	—	—	3
	MPP-4	—	—	—	—	—	—
	MPP-5	—	3	—	—	—	—
	MPP-6	—	—	3	—	—	—
	MPP-7	—	—	—	3	—	—
	MPP-8	—	—	—	—	3	—
	MPP-9	—	—	—	—	—	—
其它热塑性树脂	LLDPE	—	—	—	—	—	—
	SEBS	20	—	—	—	—	—
有机锡化合物	DBTDL	—	—	—	—	—	0.5
物理性质 FM(kg/cm ²)		9000	9600	10000	9900	9600	9800
涂层的粘合性	横切粘合 试 验		100	100	100	100	100
蜜胺树脂涂层	剥离强度 试验(*1)		300	730	530	480	850
涂层的粘合性	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100	100
尿烷树脂涂层	剥离强度 试验(*1)	850	200	500	430	380	850

(*1)剥离强度的单位: g/cm

表 1-2

		实施例								
组合物(重量份)		13	14	15	16	17	18	19	20	21
组份(a)	PP-1	70	60	70	60	50	60	80	50	30
组份(b)	EPR	30	40	30	40	50	40	20	50	70
组份(c)	MPP-1	—	—	5	5	3	3	5	—	—
	MPP-2	—	—	—	—	—	—	—	3	—
	MPP-3	—	—	—	—	—	—	—	—	2
	MPP-4	—	3	—	—	—	—	—	—	—
	MPP-9	7	—	—	—	—	—	—	—	—
有机锡化合物	DBTDL	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
三元氨基化合物	DABCO	—	1	—	—	—	—	—	—	—
物理性质 FM(kg/cm ²)		12000	9900	11800	9700	5500	9500	15300	6200	2100
涂层的粘合性	横切粘 合试 验		100		100		100	100	100	100
	剥离强度 试验(*1)		350		730		700	400	830	950
涂层的粘合性	横切粘 合试 验	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	剥离强度 试验(*1)	850	420	700	490	1500	470	350	950	1300

(*1)剥离强度的单位: g/cm

表 1-3

		实施例						
组合物(重量份)		22	23	24	25	26	27	28
组份(a)	PR-1	—	—	—	—	—	60	60
	PP-2	70	60	70	—	—	—	—
	PP-4	—	—	—	65	70	—	—
组份(b)	EPR	30	40	30	—	—	40	40
	EBR	—	—	—	35	30	—	—
组份(c)	MPP-1	5	7	5	—	—	7	5
	MPP-5	—	—	—	3	3	—	—
填料	滑石	—	—	—	—	15	15	—
	硫酸镁	—	—	—	—	—	—	15
有机锡化合物	DBTDL	—	—	—	—	—	—	—
物理性质 FM(kg/cm ²)		9000	8500	7000	10500	16500	13000	22000
涂层的粘合性 蜜胺树脂涂层	横切粘 合 试 验				100	100		
	剥离强度 试验(*2)				850	730		
涂层的粘合性 尿烷树脂涂层	横切粘 合 试 验	100	100	100	100	100	100	100
	剥离强度 试验(*2)	1100	820	1220	480	420	800	650

(*1)不可测量是由于样品的热破坏

(*2)剥离强度单位: g/cm

表 1-3 (续)

组合物(重量份)		对比实施例					
		1	2	3	4	5	6
组份(a)	PP-1	100	—	100	100	100	60
	PP-2	—	—	—	—	—	—
	PP-4	—	—	—	—	—	—
组份(b)	EPR	—	100	—	—	—	40
	EBR	—	—	—	—	—	—
组份(c)	MPP-1	—	—	7	10	10	—
	MPP-5	—	—	—	—	—	—
填料	滑石	—	—	—	—	—	—
	硫酸镁	—	—	—	—	—	—
有机锡化合物	DBTDL	—	—	—	—	0.5	0.5
物理性质 FM(kg/cm ²)		18000	—	16500	19500	17300	10300
涂层的粘合性	横切粘 合 试 验	0	(*1)		70	50	0
蜜胺树脂涂层	剥离强度 试验(*2)	—	(*1)		120	80	—
涂层的粘合性	横切粘 合 试 验	0	(*1)	0	100	100	0
尿烷树脂涂层	剥离强度 试验(*2)	—	(*1)	50	60	60	—

(*1)不可测量是由于样品的热破坏

(*2)剥离强度单位: g/cm

实施例 29 和 30, 对比实施例 7 和 8

将如表 2 所列的各组份相互混合, 在 200 °C 下用双螺杆捏合挤塑机(BT-30 型, 由 Plastic Kogakusha K.K. 制造)将所得混合物捏合并造粒, 以获得丸粒。

然后, 在 200 °C 下用螺杆管型注射模塑机(Toshiba Co. Ltd.)将丸粒注射模塑成用于涂布试验的正方形板(12mm × 13mm × 2mm (厚度)), 然后进行涂布试验。

[涂布试验方法]

制备双组份型尿烷树脂涂料(商品名: R-271, 购自 Nippon B Chemical K.K.)。在制备用于横切粘合试验的样品中, 用空气喷枪将尿烷树脂涂料喷涂在正方形板上, 使涂层膜的厚度约为 40 μm。而且, 在制备用于剥离强度试验的样品中, 用空气喷枪将同样的涂料喷涂在正方形板上, 使涂层膜的厚度约为 100 μm。然后, 将各样品在 85 °C 时烘烤 30 分钟, 以使涂层固化。烘烤完毕后, 使样品在室温下保持 72 小时, 然后进行下述的横切粘合试验和剥离强度试验。

结果列于下述表 2 中。

横切粘合实验

在样品的表面上, 使用单刃剃刀在横向和纵向方向(这些方向互成直角)上以相互间隔为 2mm 分别切割 11 条平行线, 形成 100 个方格, 其上紧紧粘合着玻璃纸粘合带(JIS-Z-1522)。然后, 在保持粘合带和涂层膜表面间的角度约为 30°的情况下, 一下子将粘合带从涂层膜上剥离下来, 观察方格的状态, 并记下涂层膜上方格的数目。

剥离强度试验

在样品涂层膜(厚度: 100 μm)的表面上, 使用单刃剃刀在每隔 1cm 处进行线性切割。使用拉伸试验机以 50mm/min 的速率在 180°方向上拉涂层膜的带状部分, 并测量将带状部分从样品上剥离下来

所需的负载。

所得结果列于表 2。

表 2

		实施例		对比实施例	
组合物	(重量份)	29	30	7	8
组份(a)	PP-3	50	45	50	60
组份(b)	EPR	40	36	40	40
组份(c)	MPP-1	10	9	-	-
组份(c-1)	GPP-1	-	-	10	-
填料	滑石	-	10	-	-
有机锡化合物	DBTDL	0.2	0.2	0.2	0.2
涂层的粘合性	横切粘 合 试 验	100	100	10	0
尿烷树脂涂层	剥离强度 试验(*1)	1200	1100	100	10

(*1)剥离强度的单位: g/cm

实施例 31—47, 对比实施例 9—11

用双螺杆排气(式)挤塑机(螺杆直径:30mm, L/D=42)在料筒设定温度为 200 °C 时, 熔融捏合列于表 3 的各组份来制备丙烯聚合物组合物。由注射模塑机将这种组合物模塑成正方形板, 以获得用于前文所述的烧曲试验或涂布试验的样品, 并进行这些试验。

所得结果列于表 3 中。

表 3-1

		实施例					
组合物(重量份)		31	32	33	34	35	36
组份(a)	PP-1	60	60	60	60	60	60
组份(b)	EPR	40	40	40	40	40	40
组份(c-1)	MPP-1	3	—	—	—	—	—
	MPP-2	—	3	—	—	—	5
	MPP-3	—	—	3	—	—	—
	MPP-4	—	—	—	3	—	—
	MPP-5	—	—	—	—	3	—
组份(c-2)	A-1	1	0.5	0.5	1	1	1
	A-2	—	—	—	—	—	—
	A-3	—	—	—	—	—	—
填料	滑石	10	10	10	10	10	15
有机锡化合物	DBTDL	—	—	—	—	—	—
三元氨基化合物	DABCO	—	—	—	—	—	—
物理性质 FM(kg/cm ²)		14500	13800	14400	14100	13500	14800
涂层的粘合性 蜜胺树脂涂层	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100	00
	剥离强度 试验(*1)	850	780	700	400	360	780
涂层的粘合性 尿烷树脂涂层	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100	100
	剥离强度 试验(*1)	500	530	600	200	180	600

(*1)剥离强度单位: g/cm

表 3-1 (续)

		实施例					
组合物(重量份)		37	38	39	40	41	42
组份(a)	PP-1	60	60	60	60	60	60
组份(b)	EPR	40	40	40	40	40	40
组份(c-1)	MPP-1	—	—	—	—	—	—
	MPP-2	10	3	—	—	—	—
	MPP-3	—	—	—	3	—	3
	MPP-4	—	—	3	—	—	—
	MPP-5	—	—	—	—	10	—
组份(c-2)	A-1	1	0.5	—	—	—	—
	A-2	—	—	1	—	—	1
	A-3	—	—	—	0.2	2	—
填料	滑石	15	20	—	—	—	—
有机锡化合物	DBTDL	—	0.5	—	—	—	—
三元氨基化合物	DABCO	—	—	—	—	—	0.5
物理性质 FM(kg/cm ²)		15000	15600	9600	9800	10000	9900
涂层的粘合性	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100	100
	蜜胺树脂涂层	剥离强度 试验(*1)	850	820	420	720	580
涂层的粘合性	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100	100
	尿烷树脂涂层	剥离强度 试验(*1)	620	800	180	420	250

(*1)剥离的强度单位: g/cm²。

表 3-2

		实施例				
组合物(重量份)		43	44	45	46	47
组份(a)	PP-1	85	40	—	—	—
	PP-4	—	—	70	60	65
组份(b)	EPR	15	60	—	40	—
	EBR	—	—	30	—	35
组份(c)	GPP-1	5	—	—	—	—
	GPP-2	—	2	—	—	—
	GPP-3	—	—	7	—	—
	GPP-4	—	—	—	6	—
	GPP-5	—	—	—	—	5
组份(c-2)	A-1	1	—	—	—	—
	A-2	—	0.5	—	1	0.2
	A-3	—	—	1	—	—
填料	滑石	—	—	—	10	15
有机锡化合物	DBTDL	—	—	—	—	—
物理性质 FM(kg/cm ²)		16500	2200	12200	13800	14800
涂层的粘合性	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100
	蜜胺树脂涂层 剥离强度 试验(*1)	330	820	510	320	300
涂层的粘合性	横切粘合 试 验	100	100	100	100	100
	尿烷树脂涂层 剥离强度 试验(*1)	280	1000	350	210	230

(*1)剥离的强度单位: g/cm²。

表 3-2 (续)

组合物(重量份)		对比实施例		
		9	10	11
组份(a)	PP-1	60	60	60
	PP-4	—	—	—
组份(b)	EPR	40	40	40
	EBR	—	—	—
组份(c-1)	GPP-1	5	—	—
	GPP-2	—	—	7
	GPP-3	—	—	—
	GPP-4	—	—	—
	GPP-5	—	—	—
组份(c-2)	A-1	—	1	—
	A-2	—	—	—
	A-3	—	—	—
填料	滑石	—	—	—
有机锡化合物	DBTDL	—	1	1
物理性质 FM(kg/cm ²)		10300	10100	10500
涂层的粘合性	横切粘 合 试 验	100	0	30
蜜胺树脂涂层	剥离强度 试验(*1)	100	80	80
涂层的粘合性	横切粘 合 试 验	100	0	70
尿烷树脂涂层	剥离强度 试验(*1)	120	30	100

(*1)剥离的强度单位: g/cm²。