



(10) 授权公告号 CN 114514277 B

(45) 授权公告日 2024.06.18

(21) 申请号 202080066484.3

(22) 申请日 2020.10.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114514277 A

(43) 申请公布日 2022.05.17

(30) 优先权数据
2019-184454 2019.10.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/037848 2020.10.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/070811 JA 2021.04.15

(73) 专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田悠人 川边邦昭

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 杨宏军 焦成美

(51) Int.Cl.
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
C09D 11/108 (2014.01)
C09D 123/08 (2006.01)
C09D 123/16 (2006.01)
C09D 123/26 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016041793 A, 2016.03.31
JP 2018123187 A, 2018.08.09
JP S63218769 A, 1988.09.12

审查员 张成龙

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

乙烯· α -烯烃共聚物组合物及其用途

(57) 摘要

本发明的目的在于得到防下垂性、颜料分散性、耐裂纹性等得以改良的组合物,本发明涉及乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,含有满足下述要件(a-1)~(a-3)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)、选自色料(D)、树脂(E)及油脂(F)这3种中的1种以上、以及溶剂(C)。(a-1)由¹H-NMR测定的甲基指标在40~60%的范围内。(a-2)通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得的重均分子量(Mw)在3,000~30,000的范围内。(a-3)在-100°C~150°C的温度范围内,观测不到由差示扫描量热分析(DSC)测定的熔融峰。

1. 乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,含有满足下述要件(a-1)~(a-3)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)、色料(D)以及溶剂(C),

(a-1) 由 $^1\text{H-NMR}$ 测定的甲基指标在40~60%的范围内,

(a-2) 通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得的重均分子量(Mw)在3,000~30,000的范围内,

(a-3) 在-100°C~150°C的温度范围内,观测不到由差示扫描量热分析(DSC)测定的熔融峰,

其中,乙烯· α -烯烃共聚物(A)为利用选自不饱和羧酸及不饱和羧酸衍生物中的1种以上化合物改性而成的改性共聚物,并且满足下述要件(b-1),

(b-1) 酸值为0.1~200mgKOH/g。

2. 如权利要求1所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其中,在将组合物整体作为100质量%时,乙烯· α -烯烃共聚物(A)的含量为20~50质量%。

3. 如权利要求1或2所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其包含乙烯· α -烯烃共聚物(A)作为加工性改良剂。

4. 如权利要求1所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,上述溶剂(C)包含选自脂肪族烃和乙酸酯中的溶剂。

5. 如权利要求1所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,作为上述色料(D),包含颜料。

6. 乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,通过下述方法(α)制造,并且,含有满足下述要件(a-1)~(a-3)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)、色料(D)以及溶剂(C),

(a-1) 由 $^1\text{H-NMR}$ 测定的甲基指标在40~60%的范围内,

(a-2) 通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得的重均分子量(Mw)在3,000~30,000的范围内,

(a-3) 在-100°C~150°C的温度范围内,观测不到由差示扫描量热分析(DSC)测定的熔融峰,

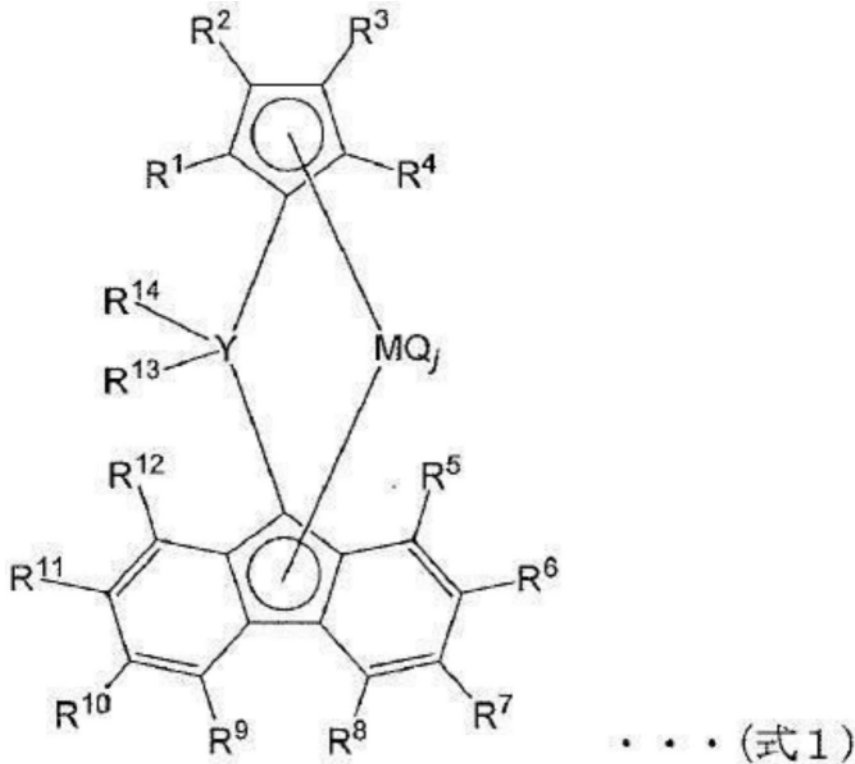
方法(α):包括在下述催化剂体系的存在下使乙烯与 α -烯烃进行溶液聚合的工序的方法,

所述催化剂体系包含:

式1表示的桥连茂金属化合物(a);以及,

选自由有机铝氧化合物(b1)、及与上述桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b2)组成的组中的至少1种化合物(b),

[化学式1]



式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基, 相邻的多个基团可以彼此连接而形成环结构,

R^6 及 R^{11} 为彼此相同的基团, 且为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^7 及 R^{10} 为彼此相同的基团, 且为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^6 及 R^7 可以与碳原子数为2~3的烃键合而形成环结构,

R^{10} 及 R^{11} 可以与碳原子数为2~3的烃键合而形成环结构,

R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

Y为碳原子或硅原子;

R^{13} 及 R^{14} 各自独立地为芳基;

M为Ti、Zr或Hf;

Q独立地为卤原子、烃基、阴离子性配体或能与孤对电子配位的中性配体;

j为1~4的整数,

其中, 乙烯· α -烯烃共聚物(A)为利用选自不饱和羧酸及不饱和羧酸衍生物中的1种以上化合物改性而成的改性共聚物, 并且满足下述要件(b-1),

(b-1) 酸值为0.1~200mgKOH/g。

7. 如权利要求6所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物, 其中, 在将组合物整体作为100质量%时, 乙烯· α -烯烃共聚物(A)的含量为20~50质量%。

8. 油墨, 其由权利要求1~7中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物形成。

9. 涂料, 其由权利要求1~7中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物形成。

10. 涂覆材料, 其由权利要求1~7中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物形成。

乙烯· α -烯烃共聚物组合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及可合适地用于油墨、涂料、涂覆材料等的乙烯· α -烯烃共聚物组合物及其用途,所述乙烯· α -烯烃共聚物组合物的特征在于包含乙烯· α -烯烃共聚物。

背景技术

[0002] 对于油墨、涂料、涂覆材料等液态组合物而言,为了改良其保存稳定性、表面性、显色等,期望改良颜料分散性、防下垂性、耐裂纹性等加工性。

[0003] 例如,在专利文献1(日本特开2014-70119)中,面向于水系油墨或涂料,公开了由聚氧亚烷基化合物与四元酸的酯化物形成的颜料分散剂。在专利文献2(日本特开2007-99847)中,提出了使用丙烯酸·甲基丙烯酸酯共聚物作为防止圆珠笔等油墨的下垂的粘度调节剂。另外,在专利文献3(日本特开2015-168679)中,报道了通过向环氧树脂中添加在分子内具有硫醚键及酯键的特定的异氰尿酸酯化合物,能够赋予柔软性。

[0004] 通过使用这些专利文献中公开的添加剂,颜料分散性、防下垂性、耐裂纹性等加工性的一部分可得以改良,但要求进一步改良加工。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-70119

[0008] 专利文献2:日本特开2007-99847

[0009] 专利文献3:日本特开2015-168679

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于得到防下垂性、颜料分散性、耐裂纹性等加工性得以改良的组合物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的乙烯· α -烯烃共聚物(A),可得到防下垂性、颜料分散性、耐裂纹性等加工性得以改良的组合物,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及以下的[1]~[12]。

[0015] [1]

[0016] 乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,含有:

[0017] 满足下述要件(a-1)~(a-3)的乙烯· α -烯烃共聚物(A);

[0018] 选自色料(D)、树脂(E)及油脂(F)这3种中的1种以上;以及,

[0019] 溶剂(C)。

[0020] (a-1)由¹H-NMR测定的甲基指标在40~60%的范围内。

[0021] (a-2)通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得的重均分子量(Mw)在3,000~30,000的范围

内。

[0022] (a-3) 在 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,观测不到由差示扫描量热分析 (DSC) 测定的熔融峰。

[0023] [2]

[0024] 如项[1]所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其中,乙烯· α -烯烃共聚物(A)为利用选自具有碳-碳不饱和键的化合物中的1种以上改性而成的改性共聚物。

[0025] [3]

[0026] 如项[1]或[2]所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其中,乙烯· α -烯烃共聚物(A)为利用选自不饱和羧酸及不饱和羧酸衍生物中的1种以上化合物改性而成的改性共聚物。

[0027] [4]

[0028] 如项[1]~[3]中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其中,乙烯· α -烯烃共聚物(A)为利用选自不饱和羧酸及不饱和羧酸衍生物中的1种以上化合物改性而成的改性共聚物,并且满足下述要件(b-1)。

[0029] (b-1) 酸值为 $0.1 \sim 200\text{mgKOH/g}$ 。

[0030] [5]

[0031] 如项[1]~[4]中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其中,在将组合物整体作为100质量%时,乙烯· α -烯烃共聚物(A)的含量为 $0.1 \sim 50$ 质量%。

[0032] [6]

[0033] 如项[1]~[5]中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其包含乙烯· α -烯烃共聚物(A)作为加工性改良剂。

[0034] [7]

[0035] 如项[1]所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,上述溶剂(C)包含选自脂肪族烃和乙酸酯中的溶剂。

[0036] [8]

[0037] 如项[1]所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,作为上述色料(D),包含颜料。

[0038] [9]

[0039] 乙烯· α -烯烃共聚物组合物,其特征在于,通过下述方法(α)制造,并且,含有满足下述要件(a-1)~(a-3)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)、选自色料(D)、树脂(E)及油脂(F)这3种中的1种以上、以及溶剂(C)。

[0040] (a-1) 由 $^1\text{H-NMR}$ 测定的甲基指标在 $40 \sim 60\%$ 的范围内。

[0041] (a-2) 通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得的重均分子量(M_w) 在 $3,000 \sim 30,000$ 的范围内。

[0042] (a-3) 在 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,观测不到由差示扫描量热分析(DSC)测定的熔融峰。

[0043] 方法(α):包括在下述催化剂体系的存在下使乙烯与 α -烯烃进行溶液聚合的工序的方法,

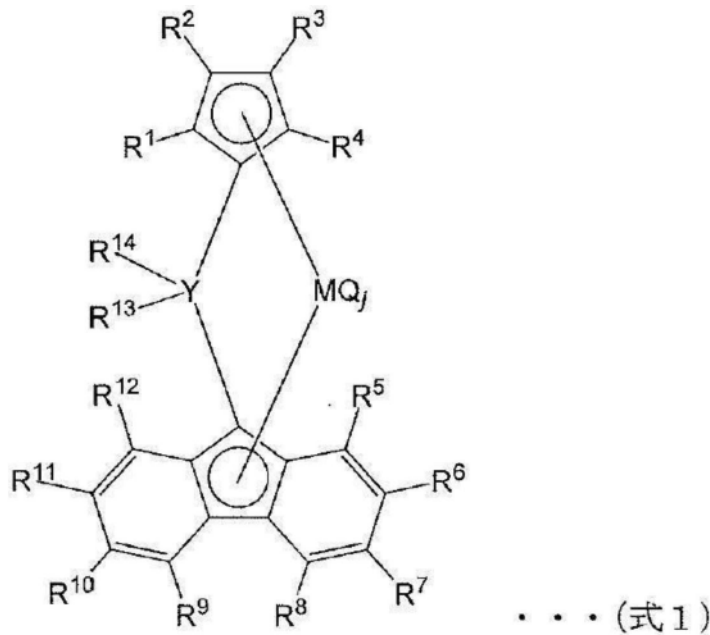
[0044] 所述催化剂体系包含:

[0045] 式1表示的桥连茂金属化合物(a);以及,

[0046] 选自由有机铝氧化物(b1)、及与前述桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b2)组成的组中的至少1种化合物(b)。

[0047] [化学式1]

[0048]



[0049] [式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团可以彼此连接而形成环结构,

[0050] R^6 及 R^{11} 为彼此相同的基团,且为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0051] R^7 及 R^{10} 为彼此相同的基团,且为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0052] R^6 及 R^7 可以与碳原子数为2~3的烃键合而形成环结构,

[0053] R^{10} 及 R^{11} 可以与碳原子数为2~3的烃键合而形成环结构,

[0054] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0055] Y为碳原子或硅原子;

[0056] R^{13} 及 R^{14} 各自独立地为芳基;

[0057] M为Ti、Zr或Hf;

[0058] Q独立地为卤原子、烃基、阴离子性配体或能与孤对电子配位的中性配体;

[0059] j为1~4的整数。]

[0060] [10]

[0061] 油墨,其由项[1]~[9]中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物形成。

[0062] [11]

[0063] 涂料,其由项[1]~[9]中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物形成。

[0064] [12]

[0065] 涂覆材料,其由项[1]~[9]中任一项所述的乙烯· α -烯烃共聚物组合物形成。

[0066] 发明效果

[0067] 就本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物而言,色料等添加材料的分散性优异,加工、使用时的防下垂性得以改良,并且,经干燥的组合物具有耐裂纹性,因此,可以合适地用于油墨、涂料、涂覆材料等。

具体实施方式

[0068] 以下,对本发明进行具体说明。需要说明的是,本说明书中,关于示出数值范围的“~”,例如在记作“M~N”的情况下,只要没有特别说明,则是指“M以上、N以下”。

[0069] 本说明书中,将构成某聚合物的烯烃记为M时,有时使用“由M衍生的结构单元”的表述,其是指“与M对应的结构单元”、即通过构成M的双键的 π 键打开而形成的具有一对化学键的结构单元。

[0070] 本说明书中,术语“(甲基)丙烯-”作为包括“丙烯-”、“甲基丙烯-”、“丙烯-”与“甲基丙烯-”这两者的概念而使用。

[0071] 《乙烯· α -烯烃共聚物(A)》

[0072] 构成本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的特征在于,由满足下述要件(a-1)~(a-3)的乙烯· α -烯烃共聚物(A)(以下,有时简称为“共聚物(A)”)形成。

[0073] (a-1)由 $^1\text{H-NMR}$ 测定的甲基指标在40~60%的范围内,优选为43~57%。

[0074] 若甲基指标在上述范围内,则具有适度的表面张力,因此该组合物中包含的色料等添加材料的分散性优异,而且具有低结晶性或非晶性,因此能够提供与该组合物中包含的其他成分的相容性优异、可容易地与其他成分混合的组合物。

[0075] 乙烯· α -烯烃共聚物的甲基的质子在 $^1\text{H-NMR}$ 测定中,在高磁场侧观测到峰(“高分子分析手册”(朝仓书店发行,P163~170))。

[0076] 对于本发明涉及的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的甲基指标而言,使用在由 $^1\text{H-NMR}$ 测定时观测到的高磁场侧的峰的比例作为甲基的指标(称为“甲基指标”)。具体而言,使共聚物(A)溶解于氘代氯仿中并测定 $^1\text{H-NMR}$,将基于氘代氯仿中的 CHCl_3 的在7.24ppm处出现的溶剂峰作为参比时,将在0.50~1.15ppm的范围内的峰的积分值相对于在0.50~2.20ppm的范围内的峰的积分值而言的比例作为甲基指标。需要说明的是,作为 $^1\text{H-NMR}$ 的具体测定方法,可以举出下述实施例中记载的方法。

[0077] 此处,基于共聚物(A)的峰基本都包含在0.50~2.20ppm的范围内。在该范围之中,基于甲基的峰大多包含在0.50~1.15ppm的范围内。

[0078] (a-2)通过凝胶渗透色谱法(GPC)求得的重均分子量(M_w)在3,000~30,000的范围内,优选为3,500~27,000,更优选在4,000~25,000的范围内。

[0079] 若共聚物(A)的 M_w 在上述范围内,则通过添加至组合物中,可发挥适度的增稠效果,流动性和防下垂性得以改良。

[0080] 共聚物(A)的 M_w 可以通过使用分子量已知的标准品(单分散聚苯乙烯)进行了校正的凝胶渗透色谱法(GPC)来测定,具体而言,可以通过下述实施例中记载的方法来测定。

[0081] (a-3)在-100 $^\circ\text{C}$ ~150 $^\circ\text{C}$ 的温度范围内,观测不到由差示扫描量热分析(DSC)测定的熔融峰。

[0082] 本发明中,所谓观测不到熔融峰,是指由DSC测定的熔融热(ΔH ,单位:J/g)在上述温度范围内实质上没有被测量到。所谓 ΔH 实质上没有被测量到,是指在DSC测定中观测不到峰、或者观测到的熔融热为1J/g以下。

[0083] 本发明涉及的共聚物(A)由于不具有熔融峰,因此与组合物中包含的其他成分的相容性优异,而且,在涂布了添加有共聚物(A)的组合物(的情况下),能够对其涂膜赋予耐裂

纹性,从上述方面考虑是优选的。

[0084] 本发明中的熔点可以通过下述实施例记载的方法来测定。

[0085] 本发明涉及的共聚物(A)优选于常温(例子:20~25℃)为液态。若于常温为液态,则与液态组合中包含的其他成分的相容性优异,在涂布了添加有本发明的共聚物(A)的液态组合物的情况下,能够对其涂膜赋予耐裂纹性,从上述方面考虑是优选的。

[0086] 构成本发明涉及的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的 α -烯烃为碳原子数为3~20的 α -烯烃。作为碳原子数为3~20的 α -烯烃的例子,可以举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯等直链状 α -烯烃,3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、8-甲基-1-壬烯、7-甲基-1-癸烯、6-甲基-1-十一碳烯、6,8-二甲基-1-癸烯等具有支链的 α -烯烃。这些 α -烯烃可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0087] 这些 α -烯烃之中,优选碳原子数为3~10的 α -烯烃,特别优选丙烯。

[0088] 对于本发明涉及的共聚物(A)而言,只要由¹H-NMR测定的甲基指标满足40~60%的范围即可,乙烯含量(由乙烯衍生的结构单元)没有特别限定,但通常在30~75摩尔%的范围内,更优选在40~65摩尔%的范围内。

[0089] 需要说明的是,对于本发明涉及的共聚物(A)而言,优选使由碳原子数为6~20的 α -烯烃衍生的结构单元的含量小于50摩尔%。

[0090] 本发明涉及的共聚物(A)可以为包含下文中记载的改性共聚物的共聚物,也可以为改性共聚物。

[0091] 《乙烯· α -烯烃共聚物(A)的制造方法》

[0092] 本发明涉及的共聚物(A)的制造方法没有特别限制,可以使用已知的方法制造。例如,可以举出下述方法:在由包含钒、锆、钛、钪等过渡金属的化合物、和有机铝化合物(包括有机铝氧化合物)及/或电离离子性化合物形成的催化剂的存在下,使乙烯与 α -烯烃进行共聚。作为这样的方法,可以举出例如国际公开第2000/34420号、日本特开昭62-121710号公报、国际公开第2004/29062号、日本特开2004-175707号公报、国际公开第2001/27124号等中记载的方法。其中,使用包含二茂锆(zirconocene)等茂金属化合物和有机铝氧化合物(铝氧烷)的催化剂体系的方法等是更优选的,这是因为其除了能够以高聚合活性制造共聚物以外,还能够减少所得到的共聚物的氯含量、 α -烯烃的2,1-插入。

[0093] 另外,前述共聚物(A)通过下述方法(α)制造。

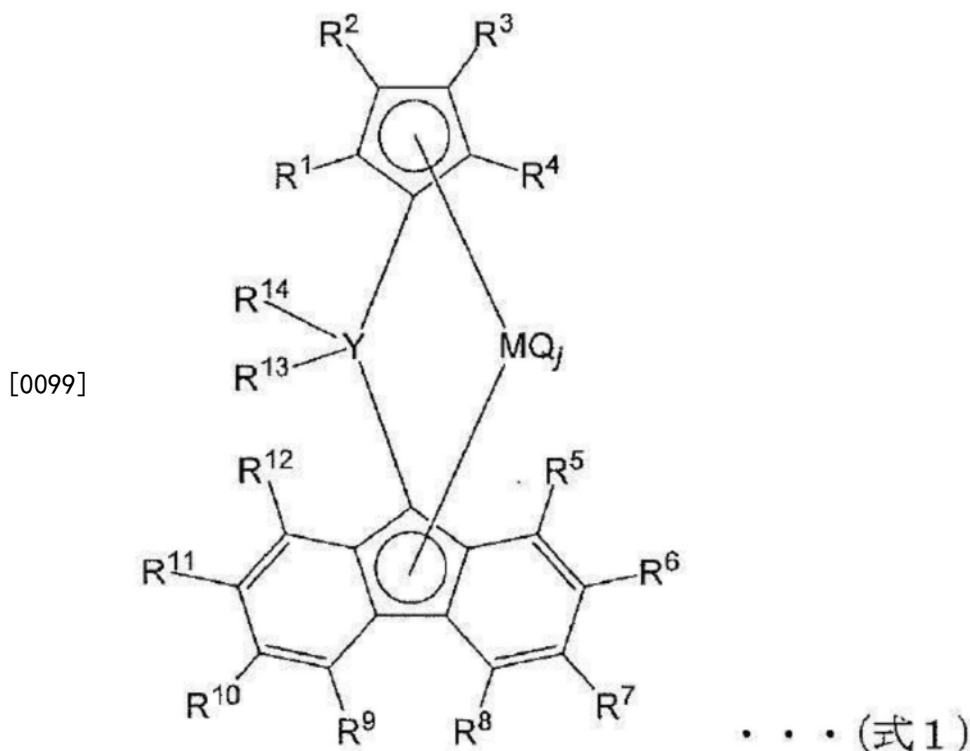
[0094] 方法(α):包括在下述催化剂体系的存在下使乙烯与 α -烯烃进行溶液聚合的工序的方法,

[0095] 所述催化剂体系包含:

[0096] 式1表示的桥连茂金属化合物(a);以及,

[0097] 选自由有机铝氧化合物(b1)、及与前述桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b2)组成的组中的至少1种化合物(b)。

[0098] [化学式2]



[0100] [式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团可以彼此连接而形成环结构,

[0101] R^6 及 R^{11} 为彼此相同的基团,且为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0102] R^7 及 R^{10} 为彼此相同的基团,且为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0103] R^6 及 R^7 可以与碳原子数为2~3的烃键合而形成环结构,

[0104] R^{10} 及 R^{11} 可以与碳原子数为2~3的烃键合而形成环结构,

[0105] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0106] Y为碳原子或硅原子;

[0107] R^{13} 及 R^{14} 各自独立地为芳基;

[0108] M为Ti、Zr或Hf;

[0109] Q独立地为卤原子、烃基、阴离子性配体或能与孤对电子配位的中性配体;

[0110] j为1~4的整数。]

[0111] 前述烃基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为4~10,作为前述烃基,可以举出例如烷基、芳基,该芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~15。

[0112] 作为前述含硅的烃基的例子,可以举出包含1~4个硅原子的碳原子数为3~20的烷基或芳基,作为具体例,可以举出三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基。

[0113] 式1中,环戊二烯基可以被取代也可以未取代。

[0114] 式1中,

[0115] (i) 优选与环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少1个为烃基,

[0116] (ii) 更优选取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少1个为碳原子数为4以上的烃基,

[0117] (iii) 最优选环戊二烯基的3位上键合的取代基(R^2 或 R^3)为碳原子数为4以上的烃基(例子:正丁基)。

[0118] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的至少2个为取代基(即,不是氢原子)的情况下,该取代基可以相同也可以不同,优选至少1个取代基为碳原子数为4以上的烃基。

[0119] 在通过高温溶液聚合来合成共聚物(A)的情况下,为了提高聚合活性,优选 R^6 及 R^{11} 也不是氢原子,更优选 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 均不是氢原子。 R^6 及 R^{11} 例如为碳原子数为1~20的相同的烃基,优选为叔丁基, R^7 及 R^{10} 例如为碳原子数为1~20的相同的烃基,优选为叔丁基。

[0120] 连接环戊二烯基与苈基的主链部(键合部,Y)是对桥连茂金属化合物(a)赋予立体刚性的共价键桥连部,Y具有可以相同也可以不同的2个芳基(R^{13} 及 R^{14}),因此环戊二烯基与苈基通过包含芳基的共价键桥连部而键合。需要说明的是,从制造容易性的观点来看,优选 R^{13} 与 R^{14} 为相同的基团。

[0121] 作为 R^{13} 及 R^{14} 中的芳基的例子,可以举出苯基、萘基、蒽基、取代芳基(将苯基、萘基或蒽基的1个以上的芳族氢(sp^2 型氢)用取代基取代而成的基团)。作为该取代芳基中的取代基的例子,可以举出碳原子数为1~20的烃基、碳原子数为1~20的含硅的烃基、卤原子,优选可以举出苯基。

[0122] Q优选为卤原子或碳原子数为1~10的烃基。作为卤原子,可以举出氟、氯、溴或碘原子。作为碳原子数为1~10的烃基,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1,2,2-四甲基丙基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、新戊基、环己基甲基、环己基、1-甲基-1-环己基。

[0123] j为2以上的整数的情况下,Q可以相同也可以不同。

[0124] 作为这样的桥连茂金属化合物(a),例如可以举出:

[0125] 乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (八甲基八氢二苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (二苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (八氢二苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆,

[0126] 乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] (η^5 -苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 -(3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] (八甲基八氢二苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] (苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] (二苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] (八氢二苯并苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆,

[0127] 乙烯基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)] (η^5 -苈基)二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)] [η^5 -(3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二叔丁基苈基)]二氯化锆、乙烯基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)] (八甲基八氢二苯并

基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆,

[0132] 二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](η^5 -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆,

[0133] 二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)][η^5 -(3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆。

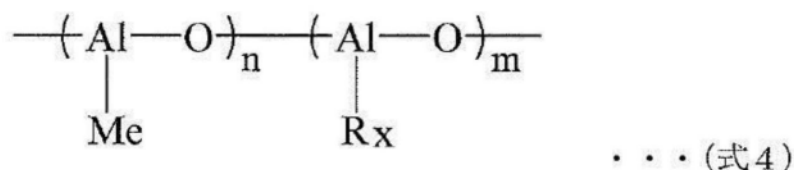
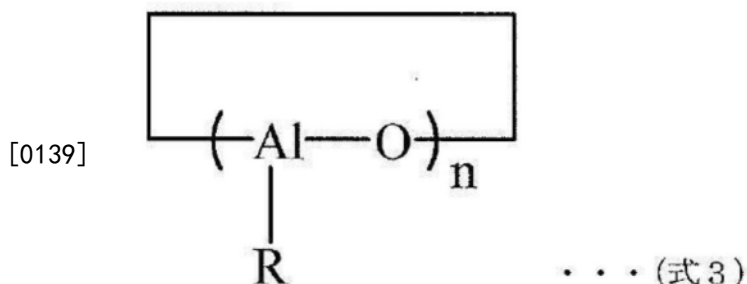
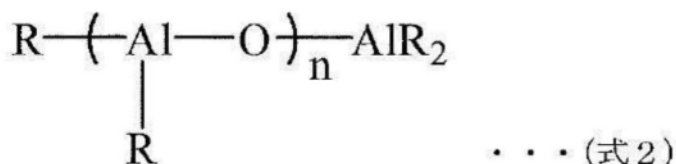
[0134] 作为桥连茂金属化合物(a),进一步可例示将前述化合物的锆原子替换成铪原子、钛原子而成的化合物、将氯配体替换成甲基而成的化合物。

[0135] 前述桥连茂金属化合物(a)可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0136] 作为前述有机铝氧化合物(b1),可以使用现有的铝氧烷。例如,可以使用下述式2~5表示的直链状或环状的铝氧烷。前述有机铝氧化合物(b1)中,可以包含少量的有机铝化合物。

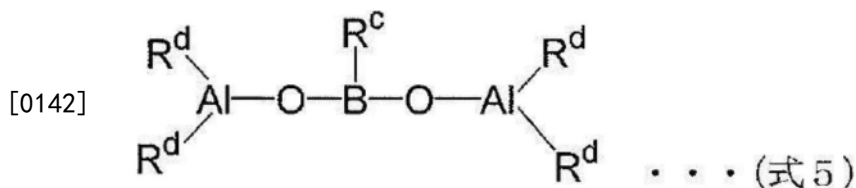
[0137] 前述化合物(b1)可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0138] [化学式3]



[0140] 式2~4中,R独立地为碳原子数为1~10的烃基,R_x独立地为碳原子数为2~20的烃基,m及n各自独立地为2以上的整数,优选为3以上的整数,更优选为10~70的整数,特别优选为10~50的整数。

[0141] [化学式4]



[0143] 式5中,R^c为碳原子数为1~10的烃基,R^d独立地为氢原子、卤原子或碳原子数为1~10的烃基。

[0144] 作为有机铝氧化物(b1)的一个例子的甲基铝氧烷能够容易地获得,并且具有高聚合活性,因此通常用作聚烯烃聚合中的活性剂。然而,甲基铝氧烷由于难以溶解在饱和烃中,因而一直作为在环保性方面不期望的甲苯或苯那样的芳香族烃的溶液使用。因此,近年来,作为溶解在饱和烃中的铝氧烷,开发并使用了式4表示的甲基铝氧烷的挠性体(flexible body)。式4表示的该修饰甲基铝氧烷例如如美国专利第4960878号说明书、美国专利第5041584号说明书中所示,使用三甲基铝及除三甲基铝以外的烷基铝来制备,例如使用三甲基铝及三异丁基铝来制备。R_x为异丁基的铝氧烷以饱和烃溶液的形式以MMAO、TMAO的商品名市售(参照东曹精细化工株式会社,东曹研究和技术评论(Tosoh Finechem Corporation、Tosoh Research&Technology Review),第47卷,55(2003))。

[0145] 作为与前述桥连茂金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b2),可以使用例如路易斯酸、离子性化合物、硼烷、硼烷化合物、碳硼烷化合物,这些例如记载于韩国专利第10-0551147号公报、日本特开平1-501950号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、美国专利第5321106号说明书中。根据需要,例如,可以使用杂多化合物、同多化合物(isopoly

compound)、日本特开2004-51676号公报中记载的离子性化合物。

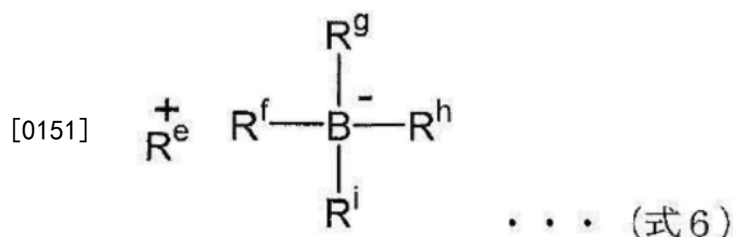
[0146] 前述化合物(b2)可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0147] 作为前述路易斯酸,例如,可以举出 BR_3 表示的化合物(R独立地为例如氟化物、取代或未取代的碳原子数为1~20的烷基(例子:甲基)、取代或未取代的碳原子数为6~20的芳基(例子:苯基)),作为具体例,可以举出三氟硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼。

[0148] 若使用前述化合物(b2),则与使用化合物(b1)的情况相比,能够减少其使用量,在经济上有利。

[0149] 作为前述化合物(b2),优选使用下述式6表示的化合物。

[0150] [化学式5]



[0152] R^{e+} 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子。

[0153] 作为前述碳鎓阳离子的例子,可以举出三(甲基苯基)碳鎓阳离子、三(二甲基苯基)碳鎓阳离子,作为前述铵阳离子的例子,可以举出二甲基苯胺鎓阳离子。

[0154] $R^f \sim R^i$ 各自独立地为有机基团,优选为取代或未取代的碳原子数为1~20的烃基,更优选为取代或未取代的芳基,例如为五氟苯基。

[0155] 作为式6表示的化合物的优选例,可以举出N,N-烷基苯胺鎓盐,作为具体例,可以举出N,N-二甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺鎓四(3,5-二氟甲基苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四(3,5-二氟甲基苯基)硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐。

[0156] 前述催化剂体系根据需要还可以包含有机铝化合物(c)。该化合物(c)起到使前述桥连茂金属化合物(a)、前述化合物(b1)、前述化合物(b2)等活化的作用。

[0157] 作为前述化合物(c)的优选例,可以举出下述式7表示的有机铝化合物、下述式8表示的元素周期表第1族金属与铝的络合烷基化物。

[0158] 前述化合物(c)可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0159] $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q \dots$ (式7)

[0160] 式7中, R^a 及 R^b 各自独立地为碳原子数为1~15、优选碳原子数为1~4的烃基,X为卤原子,m为 $0 < m \leq 3$ 的整数,n为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数,p为 $0 < p \leq 3$ 的整数,q为 $0 \leq q < 3$ 的整数, $m+n+p+q=3$ 。

[0161] $M^2 Al R^a_4 \dots$ (式8)

[0162] 式8中, M^2 为Li、Na或K, R^a 为碳原子数为1~15、优选碳原子数为1~4的烃基。

[0163] 作为式7表示的化合物的例子,可以举出容易获得的三甲基铝、三异丁基铝。

[0164] 作为式8表示的化合物的例子,可以举出 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

[0165] 另外,作为前述化合物(c),也可以使用与式7表示的化合物类似的化合物,例如至少2个铝化合物介由氮原子键合而成的有机铝化合物(例子:如 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 那样)。

[0166] 方法(α)中,相对于催化剂体系中包含的全部成分而言,桥连茂金属化合物(a)的使用量优选为5~50质量%。

[0167] 方法(α)中,相对于所使用的桥连茂金属化合物(a)的摩尔数而言,化合物(b1)的使用量优选为50~500当量,化合物(b2)的使用量优选为1~5当量,化合物(c)的使用量优选为5~100当量。

[0168] 作为前述催化剂体系的构成例,可以举出例如以下的[1]~[4]。

[0169] [1]包含桥连茂金属化合物(a)及化合物(b1)

[0170] [2]包含桥连茂金属化合物(a)、化合物(b1)及化合物(c)

[0171] [3]包含桥连茂金属化合物(a)、化合物(b2)及化合物(c)

[0172] [4]包含桥连茂金属化合物(a)、化合物(b1)及化合物(b2)

[0173] 桥连茂金属化合物(a)、化合物(b1)、化合物(b2)、及化合物(c)可以以任意的顺序引入反应体系。

[0174] 前述共聚物(A)通过在前述催化剂体系的存在下使乙烯与α-烯烃进行溶液聚合而制造。

[0175] 作为该α-烯烃,优选碳原子数为3~20的α-烯烃,作为碳原子数为3~20的α-烯烃,可以举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等直链状α-烯烃,异丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等支链状α-烯烃。该α-烯烃可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0176] 作为前述α-烯烃,优选碳原子数为3~6的α-烯烃,更优选丙烯。

[0177] 前述溶液聚合可以通过将例如丙烷、丁烷、己烷等非活性溶剂或烯烃单体本身用作介质来实施。

[0178] 前述溶液聚合中的聚合温度通常为80~150℃,优选为90~120℃,聚合压力通常为大气压~500kgf/cm²,优选为大气压~50kgf/cm²。这些可以根据反应材料、反应条件等适当选择。

[0179] 前述溶液聚合可以以间歇式、半连续式或连续式实施,优选以连续式实施。

[0180] 《乙烯·α-烯烃共聚物(A)的改性共聚物》

[0181] 本发明涉及的乙烯·α-烯烃共聚物(A)的改性共聚物(以下,有时简称为“改性共聚物”。)为对共聚物(A)赋予除饱和烃基以外的取代基、极性基团而得到的共聚物,更优选为共聚物(A)的、利用选自具有除饱和烃基以外的取代基、极性基团、并且具有碳-碳不饱和键的化合物中的1种以上接枝单体得到的接枝改性物,特别优选为共聚物(A)的、利用选自不饱和羧酸及其衍生物中的1种以上得到的接枝改性物。

[0182] 需要说明的是,改性共聚物中的取代基、极性基团的接枝位置没有特别限制。

[0183] 本发明涉及的改性共聚物优选除了上述共聚物(A)所具有的特性以外还满足下述(b-1)。

[0184] (b-1)酸值在0.1~200mgKOH/g、优选为1~180mgKOH/g、更优选为5~150mgKOH/g、进一步优选为10~120mgKOH/g的范围内。

[0185] 本发明涉及的改性共聚物的酸值可用作接枝量的指标。酸值在上述范围内的改性

共聚物具有合适量的极性部位,通过添加至液态组合物中,从而颜料等的分散性得以改良,而且,通过由网络形成导致的增稠而具有防下垂性,与其他成分的相容性优异,因此耐裂纹性进一步得以改良。

[0186] 改性共聚物的酸值可以通过含有极性基团的乙烯基化合物等的接枝量来调整,例如,为了提高改性共聚物的酸值,优选增多接枝量。

[0187] 本发明中的改性共聚物的酸值表示为了将改性共聚物1g中包含的酸中和所需要的氢氧化钾的毫克数,可以通过依照JIS K2501:2003的方法来测定。具体而言,如实施例中记载的那样。

[0188] 用于对本发明涉及的乙烯· α -烯烃共聚物(A)进行改性的化合物优选为选自具有除饱和烃基以外的取代基、极性基团、并且具有碳-碳不饱和键的化合物中的化合物。

[0189] 作为除饱和烃基以外的取代基,可以举出例如具有苯环、萘环、吡啶环、噻吩环等芳香环及/或杂芳香环的取代基,作为该极性基团,可以举出例如羧基、酸酐基、醚键、酯键、羟基、环氧基等含氧基团,酰胺基、酰亚胺键、氨基、腈基、异氰酸酯基等含氮基团,亚磺酰基、硫烷基、磺酰基等含硫基团,三烷基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基等含硅基团。

[0190] 作为本发明涉及的具有碳-碳不饱和键的化合物,可以举出苯乙烯、烯丙基苯等具有芳香环的化合物,酸、酸酐、酯、酰胺、酰亚胺等具有酸或酸衍生基团的化合物,醇、环氧化物、醚等具有含氧基团的化合物,胺、腈、异氰酸酯等具有含氮基团的化合物,硫醚、亚砷、砷、磺酰胺等具有含硫基团的化合物,乙烯基硅烷等具有含硅基团的化合物等。

[0191] 这些乙烯基化合物或其衍生物之中,优选为具有芳香环的化合物、具有酸或酸衍生基团的化合物、具有含氧基团的化合物,更优选为具有酸或酸衍生基团的化合物、具有含氧基团的化合物,进一步优选为不饱和羧酸及其衍生物。

[0192] 作为不饱和羧酸,可以举出(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、丁烯酸、异丁烯酸、纳迪克酸(内顺-双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二甲酸)等。

[0193] 作为不饱和羧酸的衍生物,可以举出前述不饱和羧酸的酸酐、酯、酰胺及酰亚胺等。

[0194] 作为不饱和羧酸的酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯等酯及半酯。

[0195] 作为不饱和羧酸的酰胺,可以举出例如(甲基)丙烯酰胺、马来酸单酰胺、马来酸二酰胺、马来酸-N-单乙基酰胺、马来酸-N,N-二乙基酰胺、马来酸-N-单丁基酰胺、马来酸-N,N-二丁基酰胺、富马酸单酰胺、富马酸二酰胺、富马酸-N-单丁基酰胺、富马酸-N,N-二丁基酰胺。

[0196] 作为不饱和羧酸的酰亚胺,可以举出例如马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺。

[0197] 不饱和羧酸及其衍生物之中,更优选为不饱和二羧酸及其衍生物,特别是从在制造改性共聚物的反应中不易产生均聚物等副产物等方面考虑,特别优选为马来酸及马来酸酐。

[0198] 另外,作为对乙烯· α -烯烃共聚物(A)进行改性的方法,除了上述改性方法以外,还可以举出与反应性的气体、液体进行反应的方法。

[0199] 作为前述反应性的气体、液体,可以举出空气、氧、臭氧、氯、溴、二氧化硫、磺酰氯等,可以使用这些之中的1种或2种以上。这些之中,优选为使用空气及/或氧的氧化反应,使用氯的氯化,使用磺酰氯、氯与二氧化硫、氯与磺酰氯、氯与二氧化硫与磺酰氯的氯磺化反应。另外,对于本方法中使用的气体而言,也可以利用氮、氩、二氧化碳等非活性气体稀释成任意浓度而使用。

[0200] 《乙烯· α -烯烃共聚物(A)的改性共聚物的制造方法》

[0201] 本发明涉及的改性共聚物可以通过以往已知的各种方法、例如下述(1)、(2)的方法来制造。

[0202] (1) 将共聚物(A)装入挤出机、间歇式反应机等中,向其中添加进行反应的乙烯基化合物、反应性的气体·液体从而进行改性的方法。

[0203] (2) 使共聚物(A)溶解于溶剂中,添加进行反应的乙烯基化合物、反应性的气体·液体从而进行改性的方法。

[0204] 为了使乙烯基化合物及/或反应性的气体·液体高效地接枝,前述任意方法均优选在1种或2种以上的自由基引发剂等的存在下进行接枝共聚。

[0205] 作为自由基引发剂,可以举出例如有机过氧化物、偶氮化合物。

[0206] 作为有机过氧化物,可以举出过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、1,4-双(叔丁基过氧异丙基)苯等,作为该偶氮化合物,可以举出偶氮双异丁腈、二甲基偶氮异丁酸酯等。

[0207] 这些之中,特别优选使用过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、1,4-双(叔丁基过氧异丙基)苯等二烷基过氧化物。

[0208] 相对于改性前的共聚物(A)100质量份而言,自由基引发剂的使用量通常为0.001~5质量份,优选为0.01~4质量份,进一步优选为0.05~3质量份。

[0209] 其中,在通过使用了空气及/或氧的氧化反应来进行改性的情况下,为了促进反应,除了前述自由基引发剂以外,还可以在选自金属或金属盐、无机酸、有机酸等中的1种或2种以上的存在下进行反应。

[0210] 作为金属或金属盐,可以举出乙酸锰、乙酸钴、氯化锰、氧化镍、铜等,作为该无机酸,可以举出盐酸、硝酸等,作为该有机酸,可以举出甲酸、乙酸、草酸、丙二酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、己二酸、柠檬酸等。

[0211] 前述改性反应中的反应温度通常为20~350℃,优选为60~300℃。另外,在使用反应性的气体进行改性的情况下,反应压力优选为常压~5MPa。

[0212] 在将改性共聚物整体的质量作为100质量%的情况下,改性共聚物中的、除饱和烃以外的取代基、极性基团的接枝量通常为0.01~15质量%,优选为0.05~10质量%。该接枝量可以通过例如NMR分析、IR分析等已知的方法来测定。

[0213] 《色料(D)》

[0214] 作为本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物中可包含的成分之一的色料(D)可以举出颜料、染料等。

[0215] 作为颜料,可以举出例如土制颜料(赭土、Amber等)、青金石、石青、白垩、白胡粉、

铅白、朱砂、群青、铬绿、镉红、碳颜料(炭黑、碳纳米管等)、金属氧化物颜料(铁黑、钴蓝、氧化锌、二氧化钛、氧化铬、氧化铁等)、金属硫化物颜料(硫化锌等)、金属硫酸盐、金属碳酸盐(碳酸钙、碳酸镁等)、金属硅酸盐、金属磷酸盐、金属粉末(铝粉末、青铜粉末、锌粉末、铜粉末等)等无机颜料,不溶性偶氮颜料(单偶氮黄、单偶氮红、单偶氮紫、双偶氮黄、双偶氮橙、吡唑啉酮颜料等)、可溶性偶氮颜料(偶氮黄色淀、偶氮色淀红等)、苯并咪唑啉酮颜料、 β -萘酚颜料、萘酚AS颜料、缩合偶氮颜料、喹吖啶酮颜料(喹吖啶酮红、喹吖啶酮品红等)、花颜料(花红、花猩红等)、紫环酮颜料(紫环酮橙等)、异吲哚啉酮颜料(异吲哚啉酮黄、异吲哚啉酮橙等)、异吲哚啉颜料(异吲哚啉黄等)、二噁嗪颜料(二噁嗪紫等)、硫靛颜料、葱醌颜料、喹酞酮颜料(喹酞酮黄等)、金属配合物颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料、酞菁颜料(酞菁蓝、酞菁绿等)、染料色淀颜料等有机颜料,无机荧光体、有机荧光体等荧光颜料等。

[0216] 作为染料,可以举出例如硝基苯胺系、苯基单偶氮系、吡啉酮偶氮系、喹酞酮系、苯乙烯基系、葱醌系、萘二甲酰亚胺偶氮系、苯并噻唑基偶氮系、苯基双偶氮系、噻唑基偶氮系染料等。

[0217] 该色料可以使用上述之中的1种或2种以上。

[0218] 《树脂(E)》

[0219] 作为本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合中可包含的成分之一的树脂(E)是向油墨、涂料、涂覆材料等中添加的树脂状物质。

[0220] 作为本发明涉及的树脂(E),可以举出松香、硬化松香、松香酯、松香改性马来酸树脂、松香改性富马酸树脂、松香改性酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、酮树脂、聚氯乙烯、氯乙烯·乙酸乙烯酯共聚树脂、苯乙烯·马来酸树脂、聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸树脂、色满·茛树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、纤维素、硝基纤维素、乙酰基纤维素、石油树脂、醇酸树脂、聚乙烯吡咯烷酮、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚烯烃树脂等。

[0221] 本发明涉及的树脂(E)可以使用上述之中的1种或2种以上。另外,这些树脂也可以成为成为树脂之前的单体、成为中间体的预聚物、反应后的聚合物中的任意形态。

[0222] 《油脂(F)》

[0223] 关于作为本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合中可包含的成分之一的油脂(F),可以举出干性油、半干性油、不干性油、加工油等。

[0224] 作为干性油,可以举出亚麻籽油、中国桐油(china wood oil)、红花油、向日葵油、胡桃油等。

[0225] 作为半干性油,可以举出芝麻油、大豆油等。

[0226] 作为不干性油,可以举出蓖麻油、橄榄油、菜籽油等。

[0227] 作为加工油,可以举出聚合油清漆(使亚麻籽油、中国桐油进行热聚合而得到的清漆)、脱水蓖麻油等。油脂可以使用上述之中的1种或2种以上。

[0228] 《溶剂(C)》

[0229] 构成本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物的溶剂(C)是能将本发明涉及的乙烯· α -烯烃共聚物(A)等溶解、或分散的液态的物质。

[0230] 作为形成本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物的溶剂(C),可以举出水、一元醇、二醇(二元醇)及其衍生物、甘油、芳香族烃、脂肪族烃、酯、酮、醚、酰胺、矿物油等。其中,特别优选为一元醇、芳香族烃、脂肪族烃、酯、酮、醚、酰胺、矿物油。

[0231] 作为一元醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇(异丙醇)、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、环己醇、2-乙基-1-己醇、苜醇等。

[0232] 作为二醇(二元醇)及其衍生物,可以举出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇、聚丙烯二醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯等。

[0233] 作为芳香族系烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯、伞花烃等。

[0234] 作为脂肪族烃,可以举出戊烷、己烷、辛烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等。

[0235] 作为乙酸酯,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。

[0236] 作为酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。

[0237] 作为醚,可以举出二异丙基醚、四氢呋喃、1,4-二氧杂环己烷、甲基叔丁基醚等。

[0238] 作为酰胺,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

[0239] 作为矿物油,可以举出链烷烃系、环烷烃系、芳香族系等各种石油系溶剂。

[0240] 这些溶剂(C)可以使用上述之中的1种或2种以上。

[0241] 〈其他成分〉

[0242] 本发明的乙烯· α -烯炔共聚物组合物可以除了包含上述成分以外还包含各种已知的成分。

[0243] 作为其他成分,可以举出填料、油、高分子成分、表面活性剂、耐气候稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、防滑剂、防粘连剂、防雾剂、成核剂、润滑剂、有机系或无机系发泡剂、交联剂、共交联剂、交联助剂、粘合剂、增塑剂、阻燃剂、脱模剂、抗菌剂、结晶助剂、冲击改良剂、加工助剂等。

[0244] 《组合物》

[0245] 本发明的乙烯· α -烯炔共聚物组合物(以下,有时简记为“组合物”。)的特征在于,含有:

[0246] 乙烯· α -烯炔共聚物(A);

[0247] 选自色料(D)、树脂(E)、油脂(F)这3种中的1种以上;以及,

[0248] 溶剂(C)。

[0249] 本发明的乙烯· α -烯炔共聚物组合物如上文记载的那样,包含乙烯· α -烯炔共聚物(A)及溶剂(C)作为必需成分,并且包含选自色料(D)、树脂(E)、油脂(F)这3种中的1种以上。

[0250] 本发明的组合物中的乙烯· α -烯炔共聚物(A)的含量可根据组合物的用途而作出各种决定,通常,在将组合物整体作为100质量%时,为0.1~50质量%,优选在0.3~40质量%的范围内。

[0251] 本发明的组合物中的溶剂(C)的含量可根据组合物的用途而作出各种决定,通常,在将组合物整体作为100质量%时,为5~95质量%,优选在10~90质量%的范围内。

[0252] 本发明的组合物包含上述色料(D)的情况下,其含量可根据本发明的组合物的用途而作出各种决定,通常,在将组合物整体作为100质量%时,为1~90质量%,优选为2~80

质量%。

[0253] 本发明的组合物包含上述树脂(E)的情况下,其含量可根据组合物的用途而作出各种决定,通常,在将组合物整体作为100质量%时,为0~90质量%,优选在1~80质量%的范围内。

[0254] 本发明的组合物包含上述油脂(F)的情况下,其含量可根据组合物的用途而作出各种决定,通常,在将组合物整体作为100质量%时,在0~70质量%的范围内。

[0255] 包含本发明的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的组合物的颜料分散性、防下垂性、固化后的耐裂纹性优异,因此,也可以说本发明涉及的乙烯· α -烯烃共聚物(A)是该组合物的颜料分散剂、防下垂剂、或防裂纹剂等加工性改良剂。

[0256] 另外,作为上述乙烯· α -烯烃共聚物(A)而包含改性共聚物的情况下,可得到颜料分散性、防下垂性、固化后的耐裂纹性更优异的组合物。

[0257] 《组合物的用途》

[0258] 作为本发明涉及的组合物的例子,可以举出油墨、涂料、涂覆材料。

[0259] 本发明的组合物的防下垂性、颜料分散性、耐裂纹性等加工性得以改良,因此,可特别合适地用于油墨、涂料、涂覆材料等。

[0260] 《乙烯· α -烯烃共聚物组合物的制造方法》

[0261] 作为本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物的制造方法,没有特别限制,可以通过将上述成分根据各种用途而利用罐内混合器、行星式混合机、捏合机、挤水换相捏合机(flushing kneader)、辊式混炼机、辊式研磨机、球磨机、磨碎机、砂磨机、溶解器、挤出机、班伯里密炼机、亨舍尔混合机等混合·混炼手段进行混合·混炼来制造。

[0262] 制造本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物时的混炼温度只要在不损害本发明的目的的范围,就没有特别限制,但由于共聚物(A)不具有熔点,因此与其他成分的相容性良好,可以于20~60℃等比较低的温度进行混炼。

[0263] 将本发明的乙烯· α -烯烃共聚物组合物作为涂料来使用时的涂料的涂布方法没有特别限制,可以使用已知的方法。具体而言,例如可以举出:使用了辊、刷子、喷雾器、辊涂机、涂布器等的涂布,在涂料浴中的浸渍,在其与基材之间流通电流的电沉积,利用胶版印刷机、柔版印刷机、凸版印刷机、凹版印刷机、喷墨打印机等各种印刷机的涂布、通过从笔尖喷出来进行的涂布等。

[0264] 另外,根据需要,所得到的涂膜也可以为在涂布于基材后通过适当的方法进行干燥及/或固化而得到的涂膜。干燥、固化的方法没有特别限制,可以使用已知的方法。具体而言,可以举出例如在通风良好的室外的自然干燥、利用烘箱的加热、紫外线等光的照射等。

[0265] 实施例

[0266] 以下,基于实施例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0267] <共聚物(A)及改性共聚物的制造>

[0268] 共聚物(A)及改性共聚物按照以下的合成例及制造例来制造。

[0269] [合成例1]

[0270] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆的合成

[0271] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆通过日本专利第4367687号公报中记载的方法来合成。

[0272] [合成例2]

[0273] [甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆的合成

[0274] [甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆通过日本专利第6496533号中记载的方法来合成。

[0275] [制造例1]

[0276] 乙烯·丙烯共聚物(A-1)的合成

[0277] 向充分进行了氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷760mL及丙烯120g,将体系内的温度升温至150℃后,供给氢0.85MPa、乙烯0.19MPa,由此使总压力为3MPaG。接下来,用氮压入三异丁基铝0.4mmol、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0002mmol、及N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐0.002mmol,使搅拌转速为400rpm,由此开始聚合。其后,仅连续供给乙烯,由此将总压力保持在3MPaG,于150℃进行5分钟聚合。通过向体系内添加少量的乙醇而使聚合停止后,吹扫未反应的乙烯、丙烯、氢。将所得到的聚合溶液用0.2mol/L的盐酸1000mL洗涤3次,接着用蒸馏水1000mL洗涤3次,用硫酸镁进行干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去,在减压下于80℃干燥一夜,由此得到粗乙烯·丙烯共聚物。

[0278] 向内容积1L的不锈钢制高压釜中加入0.5质量%的Pd/氧化铝催化剂的己烷溶液100mL、及所得到的粗乙烯·丙烯共聚物的30质量%己烷溶液500mL,将高压釜密闭后,进行氮置换。接着,一边搅拌一边升温至140℃,将体系内进行氢置换后,用氢加压至1.5MPa,进行15分钟加氢反应,由此得到乙烯·丙烯共聚物60.9g。

[0279] [制造例2]

[0280] 乙烯·丙烯共聚物(A-2)的合成

[0281] 向充分进行了氮置换的容量2L的带搅拌叶片的连续聚合反应器中装入经脱水纯化的己烷1L,向其中以500mL/h的量连续供给1小时的已调整为96mmol/L的倍半乙基氯化铝($Al(C_2H_5)_{1.5} \cdot Cl_{1.5}$)的己烷溶液后,进而,作为催化剂,以500mL/h的量连续供给已调整为16mmol/L的VO(OC_2H_5)Cl₂的己烷溶液,以500mL/h的量连续供给己烷。另一方面,从反应器上部,以反应器内的聚合液恒定为1L的方式将聚合液连续地排出。

[0282] 接下来,使用鼓泡管,以36L/h的量供给乙烯气体,以36L/h的量供给丙烯气体,以30L/h的量供给氢气。通过使制冷剂在安装于反应器外部的夹套中循环,从而于35℃进行共聚反应。由此,得到包含乙烯·丙烯共聚物的聚合溶液。

[0283] 对于所得到的聚合溶液,用相对于该聚合溶液1L而言为500mL的0.2mol/L的盐酸洗涤3次,接着,用相对于该聚合溶液1L而言为500mL的蒸馏水洗涤3次,用硫酸镁进行干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去。在减压下于130℃将所得到的粘稠性液体干燥24小时,由此得到乙烯·丙烯共聚物(A-2)。

[0284] [制造例3]

[0285] 乙烯·丙烯共聚物(A-3)的合成

[0286] 在制造例1中,适当地调整乙烯气体的供给量、丙烯气体的供给量、氢气的供给量,得到乙烯·丙烯共聚物(A-3)。

[0287] [制造例4]

[0288] 乙烯·丙烯共聚物(A-1)的改性共聚物(B-1)的合成

[0289] 向安装有氮吹入管、水冷式冷凝器、温度计及滴液漏斗2个的带搅拌机的玻璃制200mL反应器中投入制造例1中得到的共聚物(A-1)100g,升温后于120℃开始进行氮鼓泡,将体系内保温为160℃。其后,经5小时供给分别预先投入至2个滴液漏斗中的马来酸酐6.6g(加热至70℃左右而预先使其为液态)及二叔丁基过氧化物1.3g,供给结束后,经1小时进行反应。接下来,进一步升温至175℃,将体系内脱压后,一边利用真空泵缓缓地通入氮气一边进行1小时减压,除去杂质(未反应的马来酸酐及二叔丁基过氧化物的分解物)。通过以上的操作得到乙烯·丙烯共聚物的改性共聚物(B-1)。

[0290] [制造例5]

[0291] 乙烯·丙烯共聚物(A-2)的改性共聚物(B-2)的合成

[0292] 将制造例1中得到的共聚物(A-1)变更为制造例2中得到的共聚物(A-2),将马来酸酐及二叔丁基过氧化物的量分别变更为2.8g及0.6g,经2小时进行添加,除此以外,与制造例4同样地进行反应,同样地进行杂质的除去。通过以上的操作得到乙烯·丙烯共聚物(A-2)的改性共聚物(B-2)。

[0293] [制造例6]

[0294] 乙烯·丙烯共聚物(A-2)的改性共聚物(B-3)的合成

[0295] 将制造例1中得到的共聚物(A-1)变更为制造例3中得到的共聚物(A-3),将马来酸酐及二叔丁基过氧化物的量分别变更为3.8g及0.8g,经3小时进行添加,除此以外,与制造例4同样地进行反应,同样地进行杂质的除去。通过以上的操作得到乙烯·丙烯共聚物(A-3)的改性共聚物(B-3)。

[0296] 通过以下的方法来测定制造例1~6中得到的共聚物(A-1)~(A-3)、改性共聚物(B-1)~(B-3)的物性。将(A-1)~(A-3)的分析结果示于表1,将(B-1)~(B-3)的分析结果示于表2。

[0297] (甲基指标)

[0298] 使用Bruker BioSpin GmbH制的AVANCEIIIcryo-500型核磁共振装置,使用氘代氯仿作为溶剂,使试样浓度为20mg/0.6mL,测定温度为50℃,观测核为¹H(500MHz),序列为单脉冲,脉冲宽度为5.00μs(45°脉冲),重复时间为7.0秒,累积次数为64次,化学位移的基准值为基于氘代氯仿中的CHCl₃的溶剂峰(7.24ppm),对¹H-NMR光谱进行了测定。

[0299] 将以这种方式测定的¹H-NMR光谱中的、在0.50~1.15ppm的范围内的峰的积分值相对于在0.50~2.20ppm的范围内的峰的积分值而言的比例作为甲基指标。

[0300] (重均分子量(Mw))

[0301] 利用下述的高效GPC测定装置来确定。高效GPC测定装置:TOSOH公司制HLC8320GPC

[0302] 流动相:THF(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,不含稳定剂,液相色谱用级别)

[0303] 柱:将2根TOSOH公司制TSKgel Super MultiporeHZ-M串联连接

[0304] 样品浓度:5mg/mL

[0305] 流动相流速:0.35mL/分钟

[0306] 测定温度:40℃

[0307] 标准曲线用标准样品:TOSOH公司制PStQuick MP-M

[0308] (熔融峰的测定)

[0309] 对于熔融峰的测定而言,均使用Seiko Instruments Inc.制X-DSC-7000来进行测定。在能够简易密闭的铝样品盘中装入约8mg的样品,配置在DSC池中,将DSC池在氮气氛下从室温以10°C/分钟升温至150°C,接着于150°C保持5分钟后,以10°C/分钟进行降温,将DSC池冷却至-100°C(降温过程)。接着,于-100°C保持5分钟后,以10°C/分钟升温至15°C,将在升温过程中得到的焓曲线显示极大值的温度作为熔点(T_m),将与熔融相伴的吸热量的总和作为熔融热(ΔH)。在观测不到峰、或者熔融热(ΔH)的值为1J/g以下的情况下,视为观测不到熔融峰。熔点(T_m)、及熔融热(ΔH)的求法基于JIS K7121进行。

[0310] <溶剂(C)>

[0311] 在下述实施例、及比较例中,使用以下的市售溶剂。

[0312] “C-1”:乙酸丁酯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)

[0313] “C-2”:甲基环己烷(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)

[0314] “C-3”:链烷烃系矿物油(出光兴产(株)制Diana Process Oil PW-90,100°C时的运动粘度=11cSt)

[0315] <色料(D)>

[0316] “D-1”:炭黑(ASAHI CARBON CO.,LTD.制旭#50)

[0317] 在下述比较例中,使用以下的聚合物。

[0318] 另外,对于(G-1)~(G-3),通过与(A-1)~(A-3)同样的方法进行分析,测定物性。将其结果示于表3。

[0319] “G-1”:聚乙烯系蜡

[0320] “G-2”:液态聚 α -烯烃

[0321] “G-3”:液态聚异丁烯

[0322] [表1]

制造例	样品名	甲基指标 (%)	Mw (g/mol)	熔融峰 (°C)
[0323] 1	A-1	48	5,200	N. D.
2	A-2	47	8,700	N. D.
3	A-3	46	12,900	N. D.

[0324] “N.D.”表示观测不到。

[0325] [表2]

制造例	样品名	甲基指标 (%)	Mw (g/mol)	熔融峰 (°C)	酸值 (mgKOH/g)
[0326] 4	B-1	49	5,600	N. D.	60
5	B-2	47	10,300	N. D.	25
6	B-3	46	17,200	N. D.	35

[0327] “N.D.”表示观测不到。

[0328] [表3]

样品名	甲基指标 (%)	Mw (g/mol)	熔融峰 (°C)
G-1	—	2,700	110
G-2	29	5,900	N. D.
G-3	70	2,100	N. D.

[0330] “-”表示未评价，“N.D.”表示观测不到。

[0331] [实施例1~8、比较例1~8]

[0332] <液态组合物(油墨组合物)的制造>

[0333] 在带盖的玻璃小瓶中,将表4、5及6的配合一栏中记载的成分以该栏中记载的数值(质量份)装入,用手振荡混合1分钟后,利用超声波进行30分钟处理,得到组合物。

[0334] <简易评价用组合物的评价>

[0335] 按照以下的方法对实施例1~8、比较例1~8中得到的组合物进行评价。将结果示于表4、5及6。

[0336] (色料分散性)

[0337] 通过目视对液态组合物进行观察,按以下的基准进行评价。

[0338] (评价基准)

[0339] ○:观察不到色料的沉降、色料凝集而成的粗大粒子。

[0340] △:略微观察到色料的沉降、色料凝集而成的粗大粒子。

[0341] ×:显著观察到色料的沉降、色料凝集而成的粗大粒子。

[0342] (防下垂性)

[0343] 将15mg左右的液态组合物以成为直径1cm的圆状的方式载置于PET制Lumirror上,然后使Lumirror垂直竖立,放置5分钟后,恢复为水平。量取此时的组合物从圆的下端垂下的长度,按以下基准进行评价。

[0344] (评价基准)

[0345] ◎:垂下的长度为0cm以上且小于0.5cm。

[0346] ○:垂下的长度为0.5cm以上且小于1cm。

[0347] △:垂下的长度为1cm以上且小于2cm。

[0348] ×:垂下的长度为2cm以上。

[0349] [表4]

[0350]

		比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
配合	A-1		33			
	B-1			33	20	
	B-3					33
	C-1	75	50	50	60	50
	D-1	25	17	17	20	17
评价	色料分散性	×	△	○	○	○
	防下垂性	—	△	△	◎	◎

[0351] 表中的“-”表示未评价.

[0352] [表5]

[0353]

		比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	实施例5
配合	A-3					33
	C-1	50	50	50		
	C-2				75	50
	C-3	33				
	D-1	17	17	17	25	17
	G-1		33			
	G-2			33		
评价	色料分散性	×	×	×	×	△
	防下垂性	×	—	×	—	△

[0354] 表中的“-”表示未评价.

[0355] [表6]

[0356]

		实施例6	实施例7	实施例8	比较例6	比较例7	比较例8
配合	B-1	33					
	B-2		33				
	B-3			33			
	C-2	50	50	50	50	50	50
	C-3				33		
	D-1	17	17	17	17	17	17
	G-1					33	
	G-3						33
评价	色料分散性	○	○	○	×	×	△
	防下垂性	○	○	◎	×	—	×

[0357] 表中的“-”表示未评价。

[0358] 在比较例1及4中,形成了炭黑的粗大粒子汇聚而成的流动性极差的块,得不到可对下垂性进行评价的组合物。

[0359] 在比较例3及6中,蜡不溶解而与炭黑一同沉淀,得不到均匀的组合物。