

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821062.2

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558805C

[22] 申请日 2003. 8. 7 [21] 申请号 03821062.2

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 4 [33] US [31] 60/408,022

[32] 2003. 7. 2 [33] US [31] 10/612,031

[86] 国际申请 PCT/US2003/024755 2003. 8. 7

[87] 国际公布 WO2004/022661 英 2004. 3. 18

[85] 进入国家阶段日期 2005. 3. 4

[73] 专利权人 MSI 科技有限责任公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 S·米特苏佐

[56] 参考文献

US5137975A 1992. 8. 11

US5744553A 1998. 4. 28

CN1275143A 2000. 11. 29

US4487885A 1984. 12. 11

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 6 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

聚烯烃粘合剂及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产具有改进的物理和光学性能的聚烯烃基粘合剂树脂的方法，和涉及所生产的改进的聚烯烃基粘合剂树脂，在该方法中免除了聚烯烃聚合物的至少一次再加热和熔融，该方法包括聚合含有至少一种烯烃的单体组合物，将聚合之后的聚合产物在不先造粒聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行混合，和回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂。

1. 一种生产改进的聚烯烃基粘合剂树脂的方法，包括：
 - a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合；
 - b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合；和
 - c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂。
2. 权利要求 1 的方法，其中聚烯烃基粘合剂树脂包含 0.05-30 重量%的接枝共聚物。
3. 权利要求 1 的方法，进一步包括将粘合促进树脂加入加热的混合设备中的步骤。
4. 权利要求 3 的方法，其中粘合促进树脂是热塑性弹性体。
5. 权利要求 3 的方法，其中粘合促进树脂是金属茂催化的乙烯共聚物。
6. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种烯烃是链烯。
7. 权利要求 6 的方法，其中所述至少一种烯烃是乙烯。
8. 权利要求 1 的方法，其中单体组合物包含乙烯和至少一种其它单体的混合物。
9. 权利要求 8 的方法，其中单体组合物包含大于 50 重量%乙烯和小于 50 重量%至少一种其它单体的混合物。
10. 权利要求 9 的方法，其中至少一种其它单体选自具有至少 2-8 个碳原子的烯烃和烯属不饱和酯或酸。
11. 权利要求 9 的方法，其中至少一种其它单体是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯中的链烯单体。
12. 权利要求 9 的方法，其中至少一种其它单体是烯属不饱和酯或酸，其选自乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。
13. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种烯烃是丙烯。
14. 权利要求 1 的方法，其中单体组分选自具有 2-8 个碳原子的烯烃，具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物，具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物，以及它们的混合物。

15. 权利要求 14 的方法, 进一步包括将粘合促进树脂加入加热的混合设备中的步骤。

16. 权利要求 15 的方法, 其中粘合促进树脂是热塑性弹性体。

17. 权利要求 15 的方法, 其中粘合促进树脂是金属茂催化的乙烯共聚物。

18. 权利要求 14 的方法, 其中单体组分是具有 2-8 个碳原子的烯烃。

19. 权利要求 18 的方法, 其中单体组合物包含大于 50 重量%乙烯和小于 50 重量%至少一种其它单体的混合物。

20. 权利要求 18 的方法, 其中单体组合物是具有 2-8 个碳原子的第一种烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物。

21. 权利要求 19 的方法, 其中单体组合物包含乙烯和至少一种其它不饱和脂族烃的混合物。

22. 权利要求 19 的方法, 其中单体组合物包含乙烯和链烯单体的混合物, 所述链烯单体选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

23. 权利要求 14 的方法, 其中单体组合物包含乙烯和烯属不饱和酯或酸的混合物。

24. 权利要求 23 的方法, 其中单体组合物包含乙烯和烯属不饱和酯或酸的混合物, 所述烯属不饱和酯或酸是选自乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。

25. 权利要求 14 的方法, 其中单体组合物包含大于 50 重量%乙烯气体和小于 50 重量%丁烯气体的混合物, 接枝聚合物是至少一种可聚合的烯属不饱和羧酸或酸酐, 和混合在各组分的熔点以上的温度下进行。

26. 一种制造方法, 包括提供根据下述方法生产聚烯烃基粘合剂树脂, 其中该方法包括:

a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合;

b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合; 和

c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂; 和

将所回收聚烯烃基粘合剂树脂与基材粘合。

27. 一种制造方法, 所述制造方法选自粉末涂覆、旋转模塑、使用标准流延膜以及吹膜挤出和共挤出工艺的成膜工艺; 使用热层压、挤出层压和包括吹塑、片材挤出和管道挤出的挤出和共挤出工艺施用于多种基材上, 其包括在该工艺中提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂, 其中该方法包括:

a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合;

b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合; 和

c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂; 和

将所回收聚烯烃基粘合剂树脂与基材粘合。

28. 一种制造方法, 包括提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂,

其中该方法包括:

a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合;

b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合; 和

c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂; 和

其中单体组合物选自具有 2-8 个碳原子的烯烃, 具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物, 具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物, 以及它们的混合物;

将所回收聚烯烃基粘合剂树脂与基材粘合。

29. 一种制造方法, 所述制造方法选自粉末涂覆、旋转模塑、使用标准流延膜以及吹膜挤出和共挤出工艺的成膜工艺, 使用热层压、挤出层压和包括吹塑、片材挤出和管道挤出的挤出和共挤出工艺施用于多种基材上, 其包括在该工艺中提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂, 其中该方法包括:

a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合;

b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在

组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合；和

c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂；和

其中单体组合物选自具有 2-8 个碳原子的烯烃，具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物，具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物，以及它们的混合物；

将所回收聚烯烃基粘合剂树脂与基材粘合。

30. 一种制造方法，其包括提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂，

其中该方法包括：

a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合；

b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt % 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合；和

c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂；

其中单体组合物选自具有 2-8 个碳原子的烯烃，具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物，具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物，以及它们的混合物；

其中单体组合物包含大于 50 重量%乙烯气体和小于 50 重量%丁烯气体的混合物，接枝聚合物是至少一种可聚合的烯属不饱和羧酸或酸衍生物，和混合在各组分的熔点以上的温度下进行；和

将所回收聚烯烃基粘合剂树脂与基材粘合。

31. 一种制造方法，所述制造方法选自粉末涂覆、旋转模塑、使用标准流延膜以及吹膜挤出和共挤出工艺的成膜工艺，使用热层压、挤出层压和包括吹塑、片材挤出和管道挤出的挤出和共挤出工艺施用于多种基材上，其包括在该工艺中提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂，

其中该方法包括：

a. 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合；

b. 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt % 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在

组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合；和

c. 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂；

其中单体组合物选自具有 2-8 个碳原子的烯烃，具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物，具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物，以及它们的混合物；

其中单体组合物包含大于 50 重量%乙烯气体和小于 50 重量%丁烯气体的混合物，接枝聚合物是至少一种可聚合的烯属不饱和羧酸或酸衍生物，和混合在各组分的熔点以上的温度下进行；和

将所回收聚烯烃基粘合剂树脂与基材粘合。

32. 一种粘合基材的方法，包括：

a. 提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂，其中该方法包括：

1). 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合；

2). 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合；和

3). 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂；

b. 将所回收的聚烯烃基粘合剂树脂涂覆到至少一种基材上；和

c. 将涂到至少一种基材上的聚烯烃基粘合剂树脂涂覆到第二基材上。

33. 一种粘合基材的方法，包括：

a. 提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂，

其中该方法包括：

1). 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合；

2). 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合；和

3). 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂；

其中单体组合物选自具有 2-8 个碳原子的烯烃，具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物，具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物，以及它们的

混合物;

- b. 将所回收的聚烯烃基粘合剂树脂涂覆到至少一种基材上; 和
- c. 将涂到至少一种基材上的聚烯烃基粘合剂树脂涂覆到第二基材

上。

34. 一种粘合基材的方法, 包括:

- a. 提供根据下述方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂,

其中该方法包括:

1). 将含有至少一种烯烃的单体组合物聚合;

2). 将基于聚烯烃基粘合剂树脂的 50-99.9wt% 聚合之后的聚合产物在不先造粒所述聚烯烃的情况下与至少一种接枝聚合物或共聚物在组分熔点以上的温度下在加热的混合设备中进行剪切混合; 和

3). 回收所得的聚烯烃基粘合剂树脂; 和

其中单体组合物选自具有 2-8 个碳原子的烯烃, 具有 2-8 个碳原子的烯烃与第二种具有 2-8 个碳原子的不同烯烃的混合物, 具有 2-8 个碳原子的烯烃与至少一种烯属不饱和酯或酸的混合物, 以及它们的混合物;

其中单体组合物包含大于 50 重量%乙烯气体和小于 50 重量%丁烯气体的混合物, 接枝聚合物是至少一种可聚合的烯属不饱和羧酸或酸衍生物, 和混合在各组分的熔点以上的温度下进行;

- b. 将所回收的聚烯烃基粘合剂树脂涂覆到至少一种基材上;

c. 将涂到至少一种基材上的聚烯烃基粘合剂树脂涂覆到第二基材

上。

聚烯烃粘合剂及其生产方法

本申请要求 2002 年 9 月 4 日递交的美国临时申请 60/408,022 的优先权。

发明领域

本发明涉及聚烯烃基粘合剂树脂的生产，特别涉及生产聚烯烃基粘合剂树脂的改进方法。

本发明的背景

用于与极性材料粘合或者将聚烯烃和极性材料粘合在一起的常规聚烯烃基粘合剂树脂是使用多步骤方法生产的，其中极性材料例如是尼龙、乙烯/乙烯醇共聚物、金属等。首先，烯烃例如乙烯（通常是气体形式的）进行聚合或者与其它单体共聚，形成聚烯烃，并挤出成作为最终形式的粒料。

第二，至少一些如此制备的聚烯烃必须进一步与具有极性官能团的化学品进行化学反应以提供具有极性官能度的改性（“接枝”）聚烯烃（在下文称为“接枝体”）。一种进行该步骤的方法是在极性单体存在下在高的剪切和/或温度条件下减粘裂化处于熔融态的聚烯烃，从而形成能与极性单体反应的自由基。另一种方法是在过氧化物催化剂或其它合适的能促进单体化学接枝到溶液中的聚烯烃上的催化剂存在下将聚烯烃与极性单体一起溶解在溶剂中。这两种方法都获得被极性单体接枝的聚烯烃。如此制备的接枝共聚物然后通常在挤出机中造粒。

第三，接枝共聚物通常与额外量的聚烯烃进行熔融共混以将接枝共聚物稀释到所需的浓度，和提供具有适合于最终应用的加工和物理性能的聚烯烃基粘合剂树脂。混合通常通过将聚烯烃粒料与接枝粒料在这两种组分的熔点之上熔融进行，混合熔融材料从而获得所需要的均匀产物。但是，这种额外的熔融共混是另一种花费。如此制备的聚烯烃基粘合剂树脂然后从挤出机造粒。

需要一种更便宜的、更简单的生产聚烯烃基粘合剂树脂的方法。还需要具有更好质量的聚烯烃基粘合剂树脂。

生产聚烯烃基粘合剂树脂的方法的一个例子描述在 1984 年 12 月

11日授权的美国专利4,487,885中。其中描述的方法使用主要量的一种或多种聚烯烃聚合物，其如上所述已经通过聚合一种或多种烯烃并挤出成作为最终形式的粒料来形成。然后，造粒的聚合物与接枝体在高剪切下混合和加热到这些组分的熔点之上。可以使用加热的挤出机来完成下一步骤，熔融混合的产物可以以粒料的形式回收。如该专利所述，该方法的产物可以包含约70-99.5重量%的聚烯烃例如聚乙烯，和约0.05-30重量%的接枝体。

虽然生产聚烯烃基粘合剂树脂的常规方法是有用的，但是在这些方法中存在一些缺点。例如，在熔点之上加热和剪切通常为粒料形式的聚合聚烯烃例如聚乙烯的过程中，随着每种热历史形成缺陷，通常是凝胶聚合物的形式。希望这种缺陷尽可能少，以使粘合剂树脂应用于基材时是连续的且没有可见的和/或功能性的缺陷。

另外，上述常规方法是昂贵的，因为需要额外的设备和能量来首先聚合烯烃单体、造粒聚烯烃和然后将所形成的聚烯烃和接枝材料熔融和混合以形成所需的产物。

因此需要一种生产聚烯烃基粘合剂树脂的改进方法，该方法通过免除在聚合之后的一个熔融加工和挤出步骤来降低聚烯烃材料中的缺陷例如凝胶聚合物的量。还需要一种能降低生产聚烯烃基粘合剂树脂所需的时间、能量和设备的方法。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种生产聚烯烃基粘合剂树脂的改进方法。

本发明的另一个目的是提供一种生产聚烯烃基粘合剂树脂的方法，该方法能降低所生产的粘合剂树脂中的缺陷的量。

本发明的另一个目的是提供一种生产聚烯烃基粘合剂树脂的方法，与通过常规方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂相比，该方法改进在所生产的粘合剂树脂的薄膜的性能例如光学性能。

本发明的另一个目的是提供一种生产聚烯烃基粘合剂树脂的改进方法，与用于这种生产的常规方法相比，该方法减少了生产粘合剂所需的时间、能量和设备。

本发明的这些和其它目的和优点将通过下述描述说明。

如上所述，在常规公知的方法中，被接枝聚合形成聚烯烃基粘合

剂树脂的聚烯烃在工业应用之前要经受至少两个、通常三个熔融挤出和造粒步骤。在树脂中使用的其它聚烯烃要经受两个熔融挤出和造粒步骤，一次是聚烯烃的合成，一次是在聚烯烃与接枝共聚物混合的时候。本发明涉及一种免除了用于聚烯烃基粘合剂树脂的至少一个熔融加工和挤出步骤的方法，和涉及如此制备的改进的聚烯烃基粘合剂树脂。

根据本发明，提供的方法在生产聚烯烃基粘合剂树脂的过程中有利地免除了聚烯烃聚合物的再加热和熔融，并降低了由于这种聚合物的再加热和熔融引起的缺陷。术语“聚烯烃”定义为包括具有 2-12 个碳原子的烯烃单体的均聚物和共聚物。合适的聚烯烃的例子包括但不限于高密度聚乙烯（密度至少为 0.945g/cm^3 的线型乙烯聚合物）、支化低密度聚乙烯（密度为约 $0.900\text{-}0.944\text{g/cm}^3$ 的支化乙烯聚合物）、线型低密度聚乙烯（密度为约 $0.870\text{-}0.944\text{g/cm}^3$ 且包含 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ α -烯烃共聚单体的线型乙烯/ α -烯烃共聚物）、聚丙烯均聚物、丙烯/乙烯共聚物、1-丁烯均聚物和共聚物等。术语“聚烯烃”还包括烯烃例如乙烯与乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸的共聚物，酸三元共聚物等，其包含至少 50 重量%的乙烯。

该方法包括聚合烯烃、烯烃混合物或者烯烃和其它单体的混合物，其中优选所述烯烃具有约 2-8 个碳原子，例如通过将至少一种烯烃单体混合物用常规反应器方法聚合并将聚合产物与接枝体以及有或无其它组分在加热的挤出机或其它混合设备中在这些组分的熔点之上的温度下混合来进行，获得所需要的聚烯烃基粘合剂树脂，其中所述其它组分例如是粘合促进树脂，优选弹性体，更优选热塑性弹性体，或金属茂催化的聚烯烃。

该方法可以用于生产基于任何烯烃的粘合剂来生产这种聚烯烃的相应聚烯烃基粘合剂树脂，例如，高密度聚乙烯（HDPE）、聚丙烯等，和在单个或者多于一个的串联或并联的聚合反应器中进行共聚。在聚乙烯作为聚烯烃的情况下，烯烃单体包括乙烯和小于 50% 一种或多种其它单体，所述其它单体可以包括链烯，例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和其它不饱和脂族烃；以及烯属不饱和酯，例如乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。

上述定义的“接枝体”理解为包括任何功能聚合物组合物或其它在美国专利 3,658,948、3,697,465、3,862,265、3,868,433、4,087,587、4,087,588、4,487,885、5,070,143 等中描述的结构。

根据本发明，聚烯烃是通过常规方法合成的。来自反应器的聚烯烃被加入混合设备，例如混合挤出机，在那里与另外生产的粒料或粉料形式的接枝共聚物混合，然后造粒，形成聚烯烃基粘合剂树脂。接枝共聚物可以是热塑性聚合物和极性单体的反应产物，和可以按照公知的技术生产。如所述，聚烯烃与接枝共聚物在混合设备中熔融共混，优选在混合挤出机中进行，得到聚烯烃基粘合剂树脂。粘合剂树脂从混合设备、优选混合挤出机中经由具有多个开口的塑模排出，并冷却和造粒。

本发明的方法将用于粘合剂的未接枝聚烯烃部分的熔融挤出和造粒步骤的数目从两个降低到一个。在合成聚烯烃之后，仅仅聚烯烃的熔融挤出和造粒在存在反应器的在线混合设备中进行，然后与接枝共聚物共混。这种熔融混合和熔融挤出历史的减少是重要的，因为聚烯烃（挤出接枝共聚物）通常构成聚烯烃基粘合剂树脂的 80-99%。

与具有更多热历史的常规聚烯烃基粘合剂树脂相比，根据本发明生产的聚烯烃基粘合剂树脂具有较少的降解、较少的交联和更好（更白）的颜色。使用改进的聚烯烃基粘合剂树脂生产的膜倾向于具有更好的光学性能，包括增加的透明度，较小的浑浊和/或较少的凝胶。本发明的聚烯烃基粘合剂树脂的生产也是更便宜的。

通过本发明方法获得的聚烯烃基接枝共聚物粘合剂树脂特别用于各种应用，特别是用于粘合材料或者将材料粘合在一起，例如这些材料是聚烯烃、聚酰胺、聚乙烯醇、乙烯/乙烯醇共聚物、金属、玻璃、木材和/或纸张，和其它基材，特别是极性基材；和用于生产方法中，例如粉末涂覆、旋转模塑、使用标准流延膜以及吹膜挤出和共挤出工艺的成膜工艺；使用热层压、挤出层压和包括吹塑、片材挤出和管道的挤出和共挤出工艺施用于多种基材上。

优选实施方案的描述

在优选实施方案中，本发明方法有利地如下进行：将乙烯与其它烯烃单体按照公知的聚合技术聚合，并将聚合的粗产物与上述接枝体混合。烯烃单体混合物具有的组成可以是主要的乙烯和小于 50%的其

它链烯，如上所述。

根据本发明的具体实施方案，将聚烯烃在合成之后立即加入混合挤出机中。已经另外生产的接枝共聚物被加入到相同的混合挤出机中，并与聚烯烃共混，然后造粒。接枝共聚物可以基于与合成的聚烯烃相同或不同的聚烯烃，有利地是基于相似的聚烯烃。接枝共聚物还可以基于热塑性弹性体，例如具有苯乙烯端嵌段和烯烃或二烯烃中间嵌段 (midblock) 的 ABA 嵌段共聚物。这种弹性体描述在美国专利 5,070,143 中，将其公开内容引入本文供参考。所得的接枝聚烯烃基粘合剂树脂然后经由具有多个开口的塑模挤出，并冷却和造粒。

根据该实施方案生产的聚烯烃基粘合剂树脂可以包含约 0.05-30 重量%的接枝共聚物，优选约 1-20 重量%的接枝共聚物，最优选约 2-15 重量%的接枝共聚物。额外的粘合促进树脂例如热塑性弹性体可以被加入和在此阶段与聚烯烃和接枝共聚物共混。在使用时，热塑性弹性体可以构成聚烯烃基粘合剂树脂的约 1-30 重量%。聚烯烃基粘合剂树脂中的余量是基本上刚刚合成的聚烯烃。聚烯烃可以构成聚烯烃基粘合剂树脂的约 50-99.9 重量%，优选约 70-99 重量%，最优选约 85-98 重量%。

接枝共聚物是聚烯烃或上述热塑性弹性体和极性共聚单体的共聚物。术语“极性共聚单体”指具有羧基、羟基、酸酐或其它氧官能团的有机分子（例如单体）。当接枝到聚烯烃和/或热塑性弹性体上时，这些单体显示极性吸引到下述物质的极性表面和在某些条件下可以与下述物质的极性表面发生化学反应：聚烯烃、聚酰胺、聚乙烯醇、乙烯/乙醇共聚物、金属、玻璃、木材和/或纸张和其它基材。合适的极性单体包括但不限于羧酸和二羧酸以及它们的酸酐，例如马来酸、富马酸、马来酸酐；4-甲基环己-4-烯-1,2-二甲酸及其酸酐；四氢邻苯二甲酸及其酸酐；x-甲基降冰片-5-烯-2,3-二甲酸及其酸酐；降冰片-5-烯-2,3-二甲酸及其酸酐；马来海松酸及其酸酐；双环(2.2.2)-辛-5-烯-2,3-二甲酸及其酸酐；1,2,3,4,5,8,9,10-八氢萘-2,3-二甲酸及其酸酐；2-氧杂-1,3-二酮基螺(4.4)-壬-7-烯，双环(2.2.1)-庚-5-烯-2,3-二甲酸及其酸酐；4-降冰片烯-1,2-二羧酸酐 (nadic anhydride)，甲基 4-降冰片烯-1,2-二羧酸酐，himic 酸酐和甲基 himic 酸酐。其它合适的极性单体描述在美国专利 3,873,643 和 3,882,914

中，将其公开内容引入本文供参考。

在上述本发明的实施方案中，接枝共聚物可以使用常规方法生产。常规接枝方法包括但不限于：a) 其中聚烯烃或热塑性弹性体在足够的热和剪切下与极性共聚单体反应以将熔融的聚合物减粘裂化和形成能与单体反应的自由基的方法；b) 其中熔融的聚烯烃或热塑性弹性体在热和催化剂例如过氧化物催化剂存在下与极性单体反应的方法；和 c) 其中聚烯烃或热塑性弹性体在合适的溶剂中和在催化剂存在下与极性单体反应的方法。制备接枝共聚物的方法的例子描述在美国专利 4,087,587 中，将其公开内容引入本文供参考。接枝共聚物可以包含约 85-99.999 重量%的基础聚合物和约 0.001-15 重量%的接枝的极性单体，优选约 95-99.99 重量%的聚烯烃和约 0.01-5 重量%的接枝的极性单体，优选约 97-99.9 重量%的聚烯烃和约 0.1-3 重量%的接枝的极性单体。

实施例

在该实施例中，乙烯和丁烯气体被引入工业大规模聚乙烯生产系统的聚合反应器中。该混合物在反应器中使用合适的 Zeiglar-Natta 催化剂聚合，形成乙烯-丁烯共聚物，通常称为线型低密度聚乙烯 (LLDPE)。具有 0.918g/cc 密度的 LLDPE 聚合产物然后以粉料的形式从反应器排出，并加入到在该反应器在同一生产线上的累积箱内，然后在 LLDPE 被输送到连续混合器中时与接枝体混合。接枝体是被马来酸酐接枝的高密度聚乙烯。基于聚合物的混合重量计，马来酸酐的含量是 0.2%。LLDPE 粉末与接枝共聚物被加热到约 400-450° F 的温度，并进行剪切混合。在混合之后，该混合物在排出混合器后造粒。如此通过本发明方法生产六个 185000 磅的造粒聚烯烃基粘合剂树脂的批料。该实验是通过 Equistar Chemicals, LP 使用大规模聚乙烯生产设备 (480 百万磅/年的生产能力) 进行。

对比例

为了对比，已经在前面在反应器中生产并造粒的 LLDPE 与相同的上述接枝共聚物按照相同的比例在加热到约 400-450° F 温度的连续混合器中混合，并进行剪切混合。该混合物在排出混合器后造粒。这

种造粒的产物用作以下实验中的对照。

实验 I

为了测定在粘合剂产物中不需要的凝胶聚合物的量，将根据本发明生产的粘合剂的粒料（称为 Lots 1-6）和上述生产的对照粒料分别加入单螺杆挤出机中，并挤出成吹塑的 3 密耳单层膜。在 Lots 1-6 和对照的膜中的凝胶聚合物的量通过计算在膜的给定面积内的凝胶聚合物或凝胶的数目并通过激光凝胶扫描仪归一化对于 50 平方英尺面积的计数来测定。获得以下计数：

凝胶计数

| | |
|-----------------|------|
| Lot 1 | 2582 |
| Lot 2 | 2360 |
| Lot 3 | 2499 |
| Lot 4 | 2206 |
| Lot 5 | 1930 |
| Lot 6 | 2177 |
| Lots 1-6 (平均) | 2292 |
| 对照 | 3423 |

因此，实验 I 显示了与按照公知常规方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂中由于凝胶聚合物引起的缺陷的量相比，按照本发明方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂中由于凝胶聚合物引起的缺陷的量有利地降低。

在实验 I 中生产的膜的光学性能通过以下实验评价：

实验 II

雾度，即膜的透明度，在这种情况下是如上制备的具有 2 密耳厚度的膜，按照 ASTM 实验 D-1003 测定如下：

雾度%

| | |
|-----------------|------|
| Lot 1 | 7.8 |
| Lot 2 | 7.4 |
| Lot 3 | 7.5 |
| Lot 4 | 7.8 |
| Lot 5 | 7.6 |
| Lot 6 | 7.6 |
| Lots 1-6 (平均) | 7.6 |
| 对照 | 10.2 |

实验 III

上述具有 2 密耳厚度的膜的光泽度是按照 ASTM 实验 D-2457 测定，获得以下结果：

光泽度单位

| | |
|-----------------|------|
| Lot 1 | 68.8 |
| Lot 2 | 69.8 |
| Lot 3 | 70.5 |
| Lot 4 | 67.9 |
| Lot 5 | 70.0 |
| Lot 6 | 69.1 |
| Lots 1-6 (平均) | 69.4 |
| 对照 | 62.7 |

实验 IV

上述具有 2 密耳厚度的膜的透明度是按照 ASTM 实验 D-1746 作为窄角度散射 (“NAS”) 测定，获得以下结果：

NAS, %

| | |
|-----------------|------|
| Lot 1 | 71.9 |
| Lot 2 | 72.5 |
| Lot 3 | 72.4 |
| Lot 4 | 73.1 |
| Lot 5 | 75.1 |
| Lot 6 | 73.8 |
| Lots 1-6 (平均) | 73.1 |
| 对照 | 66 |

实验 V

与按照常规方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂相比，根据本发明生产的聚烯烃基粘合剂树脂的降解通过按照 ASTM 实验 D-1925 检测上述具有 2 密耳厚度的膜的黄变度来证明，获得以下结果：

Y1-黄变 (评价)

| | |
|-----------------|-----|
| Lot 1 | 2.5 |
| Lot 2 | 2.5 |
| Lot 3 | 2.2 |
| Lot 4 | 2.1 |
| Lot 5 | 1.9 |
| Lot 6 | 1.9 |
| Lots 1-6 (平均) | 2.2 |
| 对照 | 6.0 |

上述实验证明与按照常规方法生产的聚烯烃基粘合剂树脂相比，在根据本发明生产聚烯烃基粘合剂树脂时的缺陷和降解降低方面的改进，以及在粘合剂膜的光学性能方面的改进。上述实验通过 Equistar Chemicals, LP 进行。

虽然这里描述了目前优选的实施方案，但是本发明可以在不偏离本发明精神和范围的情况下进行各种改进和改变。本发明的范围由所附权利要求限定，所有在其等价意义和范围内的变化都包括在内。