

[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 200480014483.5

[51] Int. Cl.

C09J 123/10 (2006.01)

C09J 123/04 (2006.01)

C09J 123/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330728C

[22] 申请日 2004.5.18

[21] 申请号 200480014483.5

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 26 [33] DE [31] 10323617.1

[86] 国际申请 PCT/EP2004/005322 2004. 5. 18

[87] 国际公布 WO2004/104128 德 2004. 12. 2

[85] 进入国家阶段日期 2005. 11. 25

[73] 专利权人 科莱恩产品（德国）有限公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 S·巴赫 H-F·赫尔曼

G·霍纳

[56] 参考文献

US5998547A 1999. 12. 7

US5081322A 1992. 1. 14

US6211303B1 2001. 4. 3

审查员 屠 忻

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

热熔粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及含有聚烯烃蜡的热熔粘合剂，其中所述的聚烯烃蜡采用茂金属催化剂制备并具有 80 - 165℃ 的滴点或环/球软化点和最大为 40000mPa.s 的熔体粘度，所述熔体粘度在高于滴点或软化点 10℃ 的温度下测量。

1、一种热熔粘合剂，其含有聚烯烃蜡，其中所述聚烯烃蜡使用茂金属催化剂制备，以未改性形式使用并具有 80-165℃ 的滴点或环/球软化点和最大为 40000mPa.s 的熔体粘度，所述熔体粘度在高于滴点或软化点 10K 的温度下测量，并含有至少一种选自如下的其它组分：乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、无规立构聚 α -烯烃、聚异丁烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段聚合物、聚酰胺、聚酯、松香树脂及其衍生物或烃树脂或这些物质的组合。

2、根据权利要求 1 的热熔粘合剂，其特征在于，聚烯烃蜡具有 90-160℃ 的滴点或环/球软化点和最大为 30000mPa.s 的熔体粘度，所述熔体粘度在高于滴点或软化点 10K 的温度下测量。

3、根据权利要求 1 的热熔粘合剂，其特征在于，聚烯烃蜡具有 1000-30000 g/mol 的重均分子量 M_w 和 500-20000g/mol 的数均分子量 M_n 。

4、根据权利要求 1-3 中任一项的热熔粘合剂，其含有作为聚烯烃蜡的由丙烯与 0.1-30wt % 的乙烯和/或 0.1-50wt % 的至少一种具有 4-20 个碳原子的支链或直链的 1-链烯烃构成的共聚物蜡，所述共聚物蜡具有 100-30000mPa.s 的熔体粘度，该熔体粘度在高于滴点或软化点 10K 的温度下测量。

5、根据权利要求 1-3 中任一项的热熔粘合剂，其含有作为聚烯烃蜡的丙烯均聚物蜡，所述均聚物蜡具有 100-30000mPa.s 的熔体粘度，该熔体粘度在高于滴点或软化点 10K 的温度下测量。

6、根据权利要求 1-3 中任一项的热熔粘合剂，其含有作为聚烯烃蜡的乙烯均聚物蜡。

7、根据权利要求 1-3 中任一项的热熔粘合剂，其含有作为聚烯烃蜡的由乙烯与 0.1-30wt % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的支链或直链的 1-链烯烃构成的共聚物蜡。

8、根据权利要求 1-3 中任一项的热熔粘合剂，其特征在于，其另外含有增塑剂、颜料和/或抗氧化剂作为填料或助剂。

热熔粘合剂

本发明涉及包含采用茂金属催化剂制备的聚烯烃蜡的热熔粘合剂。

热熔粘合剂是无溶剂的粘合剂，其以热的、熔融液态施用于待粘合基材，并在凝固后显示它们的粘合效果。由于它们的多方面的优点，它们正越来越广地在尤其包装、家具、纺织品和鞋工业中用作常规溶剂型粘合剂的经济的和环境友好的替代品。普通热熔粘合剂配方的成分是极性或非极性的聚合物（通常为乙烯-醋酸乙烯酯共聚物）树脂和蜡。

极性或非极性聚合物用作骨架物质；它们确保粘合剂的内聚粘牢并同时有助于向基材的粘合作用。树脂的添加改善了粘合作用，并可能向粘合剂各组分施加增进相容性的效果。蜡用于改性，但也可以相应地适合用作骨架物质。它们调节粘合剂的重要物理性能，诸如硬度、熔体粘度和软化点，并且在它们对晾置时间、粘合作用、内聚作用等方面的作用方面，也决定性地影响应用技术特性。

迄今使用的蜡包括粗粒结晶的和微晶的石蜡、费-托合成蜡和聚烯烃蜡。

聚烯烃蜡可以通过支化高聚物聚烯烃塑料的热降解制备，或通过烯烃的直接聚合制备。合适的聚合方法包括例如高压技术，其中烯烃，通常为乙烯，在高压和高温下通过自由基机理反应形成支链蜡，此外还有低压法或齐格勒法，在这些方法中乙烯和/或高级 1-烯烃借助有机金属催化剂在比较低的压力和温度下聚合。

新近公开的低压法变型是这样一种操作方式：其中所用的有机金属催化剂为茂金属化合物。所述茂金属化合物含有钛、锆或铪原子作为活性中心，并且通常与助催化剂结合使用，所述助催化剂的例子有有机铝或硼化合物，优选铝氧烷化合物。需要时，聚合反应在用作分

子量调节剂的氢的存在下进行。茂金属法的特征在于，与较早期的齐格勒技术相比，可以获得具有更窄分子量分布、更均匀的共单体插入、更低熔点和更高催化剂产率的蜡。

现已令人惊奇地发现，使用茂金属催化剂制备的聚烯烃蜡特别有利地适用作热熔粘合剂用的配方组分。特别地，发现含有茂金属蜡的热熔粘合剂，在粘合力（向基材上的粘合作用）和低温柔韧性方面具有突出的性能。

因此，本申请的主题是含有聚烯烃蜡的热熔粘合剂，其中所述聚烯烃蜡采用茂金属催化剂制备并具有 80-165℃ 的滴点或环/球软化点和最大为 40000 mPa.s 的熔体粘度，该熔体粘度在高于滴点或软化点 10℃ 的温度下测量。

聚烯烃蜡优选具有 90-160℃ 的滴点或环/球软化点和最大为 30000 mPa.s 的熔体粘度，该熔体粘度在高于滴点或软化点 10℃ 的温度下测量。

这里，熔体粘度根据 DIN 53019 使用旋转粘度计测定，滴点根据 DIN 51801/2 测定，和环/球软化点根据 DIN EN 1427 测定。

根据 DIN 53019 的熔体粘度如下测定：

将待测试液体置于在两个同轴圆筒之间的环形间隙中，其中一个圆筒以恒定转数旋转（转子），而另一个静止不动（定子）。测定转数和用以克服液体在环形间隙内的摩擦阻力所需的转矩。从系统的几何尺寸和所测得的转矩和转数值，就可计算出在液体中占支配地位的剪切应力，和速度梯度。

通过规定一定的几何情况，上述标准描述了用于测量牛顿和非牛顿流体在具有同轴圆筒的旋转粘度计中的流动行为的标准流型。

滴点表征了固体脂肪、润滑剂、沥青等的可熔融性。滴点是施加在温度计的水银球上-或施加在固定于温度计上的滴点测量仪（例如 Ubbelohde 型）的螺纹接口上-的测试材料在其自身重量下滴落时的温度点。

根据 DIN51801/2，这使用 Ubbelohde 型接种点仪

(Impfpunktgerät) 如下实施:

将圆筒形的金属套管胶接到温度计下部分, 向该套管上可拧上第二个金属套管。在此第二个金属套管的侧面有用于压力补偿的小孔, 和在下部分有三个与该套管下缘相距 7.5mm 的锁定销。将具有向下逐渐变细的圆筒形螺纹接口向该套管配合, 其中该螺纹接口由 58wt % -63wt % 铜含量的铜-锌合金 (黄铜) 制成。必须将金属套管的上部分胶接到温度计上, 使得当下部分紧紧地拧上时, 温度计容器的下缘与金属套管的下缘分隔开。在金属套管中的锁定销允许螺纹接口以这样的方式引入套管中, 使得温度计容器在任意点上都与螺纹接口内壁等距。将预制的样品以可浇注状态装入到竖立在板上的螺纹接口中, 使得产生过量。在正好还能滑动推开的温度下, 将螺纹接口小心地推到温度计上的夹具上, 使得温度计容器不与螺纹接口壁接触。带有螺纹接口的温度计通过塞子固定于试管中部, 其中该塞子中心有通孔和在一侧刻有凹槽。螺纹接口下缘与试管底部的距离应为 25mm。将试管以它的最多至三分之二的长度垂直悬挂入烧杯中。烧杯中含有作为浴液的冰水。然后将滴点仪加热, 使得从低于预计滴点约 10℃ 起, 以每分钟 1℃ 均匀地升温。随着温度升高, 样品逐渐软化。观察从螺纹接口流出的粘结剂到达试管底部时的温度。

根据 DIN EN 1427 的环/球软化点如下测定:

将两层浇注在带凸肩的由铜锌合金制成的环中的沥青层以受控温度改变在液体浴中加热。每层负载一个钢球。将软化点作为温度的算术平均值形式给出, 在所述温度下, 两层沥青层都已软化到被沥青包围的球已迁移了 (25.0 ± 0.4) mm 测量距离的程度。

因此, 软化点是材料在标准测试条件下达到规定稠度时的温度。聚烯烃蜡优选地具有 1000-30000 g/mol 的重均分子量 M_w 和 500-20000 g/mol 的数均分子量 M_n 。

重均分子量 M_w 、数均分子量 M_n 和所得的商 M_w/M_n 通过凝胶渗透色谱法在 135℃ 下在 1, 2-二氯苯中测定。

热熔粘合剂优选含有作为聚烯烃蜡的由丙烯与 0.1-30wt % 的乙

烯和/或 0.1-50wt % 的至少一种具有 4-20 个碳原子的支链或直链 1-链烯烃构成的共聚物蜡, 和所述共聚物蜡具有 100-30000 mPa.s 的熔体粘度, 所述熔体粘度在高于滴点或软化点 10℃ 的温度下测量。

在另一个实施方式中, 热熔粘合剂含有作为聚烯烃蜡的丙烯均聚物蜡, 所述均聚物蜡具有 100-30000 mPa.s 的熔体粘度, 所述熔体粘度在高于滴点或软化点 10℃ 的温度下测量。

在进一步的实施方式中, 热熔粘合剂含有作为聚烯烃蜡的乙烯均聚物蜡。

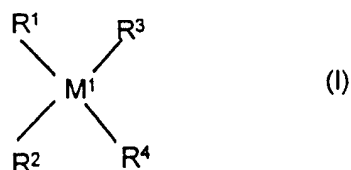
热熔粘合剂也可含有作为聚烯烃蜡的由乙烯与 0.1-30wt % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的支链或直链的 1-链烯烃构成的共聚物蜡。

用于热熔粘合剂中的烯烃均聚物蜡和共聚物蜡可经极性改性。

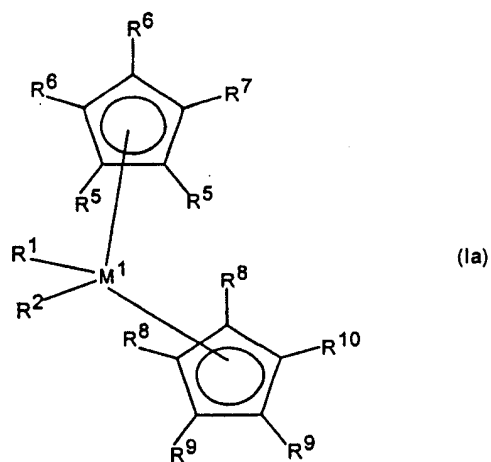
热熔粘合剂可附加含有填料或助剂, 诸如增塑剂、颜料和抗氧化剂。合适的聚烯烃蜡包括乙烯或高级的 1-烯烃的均聚物或它们彼此间的共聚物。所用的 1-烯烃是具有 3-18 个碳原子, 优选具有 3-6 个碳原子的直链或支链烯烃。这些烯烃可具有与烯烃双键共轭的芳族取代。它们的例子为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或 1-十八碳烯, 和苯乙烯。乙烯或丙烯的均聚物或它们彼此间的共聚物是优选的。该共聚物的 70-99.9wt %, 优选 80-99wt % 由一种烯烃类型组成。

合适的烯烃均聚物和共聚物蜡是这样的蜡: 具有 1000-30000 g/mol, 优选 2000-20000 g/mol 的重均分子量 M_w , 500-20000 g/mol, 优选 1000-10000 g/mol 的数均分子量 M_n , 90-165℃, 优选 100-160℃ 的滴点或环/球软化点, 和最大为 40000 mPa.s, 优选 100-20000 mPa.s 的熔体粘度, 该熔体粘度在高于滴点或软化点 10℃ 的温度下测量。

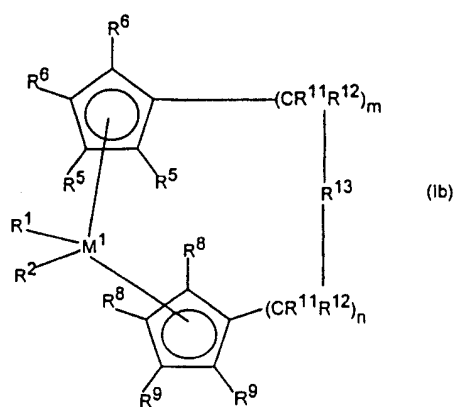
为了制备根据本发明所用的聚烯烃蜡, 使用通式 I 的茂金属化合物。



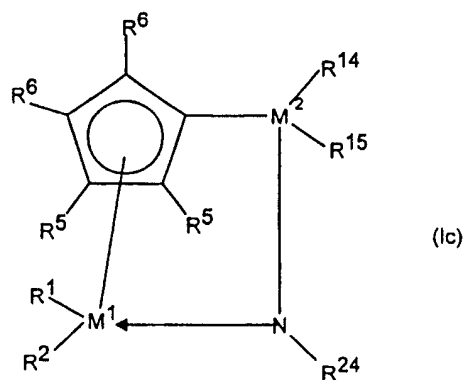
此通式也包括通式 Ia 的化合物



通式 Ib 的化合物



和通式 Ic 的化合物



在通式 I、Ia 和 Ib 中，Mⁱ 为元素周期表的第 IVb、Vb 或 VIb 族的

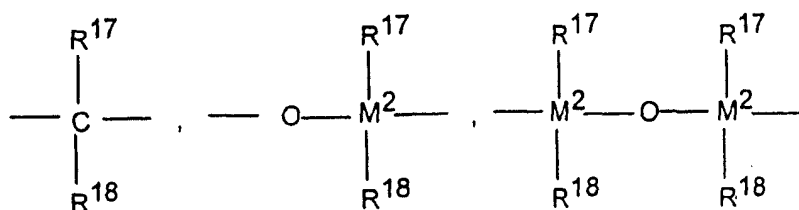
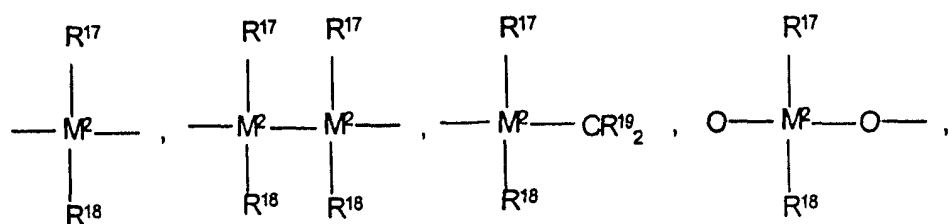
金属, 例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨, 优选钛、锆、铪。

R^1 和 R^2 相同或不同, 并且表示氢原子, $C_1-C_{10}-$, 优选 C_1-C_3- 烷基, 特别为甲基, $C_1-C_{10}-$, 优选 C_1-C_3- 烷氧基, $C_6-C_{10}-$, 优选 C_6-C_8- 芳基, $C_6-C_{10}-$, 优选 C_6-C_8- 芳氧基, $C_2-C_{10}-$, 优选 C_2-C_4- 链烯基, $C_7-C_{40}-$, 优选 $C_7-C_{10}-$ 芳烷基, $C_7-C_{40}-$, 优选 $C_7-C_{12}-$ 烷芳基, $C_8-C_{40}-$, 优选 $C_8-C_{12}-$ 芳基链烯基, 或卤原子, 优选氯原子。

R^3 和 R^4 相同或不同, 并且表示可与中心原子 M^1 形成夹心结构的单核或多核烃基。 R^3 和 R^4 优选为环戊二烯基、茚基、四氢茚基、苯并茚基或芴基, 其中母体结构还可带有附加的取代基或可相互桥连。此外, 基团 R^3 和 R^4 之一可为取代的氮原子, 其中基团 R^{24} 具有 R^{17} 的含义, 并优选为甲基、叔丁基或环己基。

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 相同或不同, 并且表示氢原子, 卤原子, 优选氟、氯或溴原子, $C_1-C_{10}-$, 优选 C_1-C_4- 烷基, $C_6-C_{10}-$, 优选 C_6-C_8- 芳基, $C_1-C_{10}-$, 优选 C_1-C_3- 烷氧基, 基团 $-NR^{16}_2$ 、 $-SR^{16}$ 、 $-OSiR^{16}_3$ 、 $-SiR^{16}_3$ 或 $-PR^{16}_2$, 其中 R^{16} 为 $C_1-C_{10}-$, 优选 C_1-C_3- 烷基, 或 $C_6-C_{10}-$, 优选 C_6-C_8- 芳基, 或者在含 Si 或 P 的基团中, R^{16} 也可为卤原子, 优选氯原子, 或每两个相邻的基团 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 与连接它们的碳原子一起形成环。特别优选的配体是母体结构环戊二烯基、茚基、四氢茚基、苯并茚基或芴基的取代化合物。

R^{13} 为:



$=\text{BR}^{17}$ 、 $=\text{AlR}^{17}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{17}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{17}$ 或 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{17}$ ，其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 相同或不同，并且为氢原子，卤原子，优选氟、氯或溴原子， $\text{C}_1-\text{C}_{30}-$ ，优选 C_1-C_4 -烷基，特别是甲基， C_1-C_{10} -氟烷基，优选 CF_3 基团， C_6-C_{10} -氟芳基，优选五氟苯基， $\text{C}_6-\text{C}_{10}-$ ，优选 C_6-C_8 -芳基， $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ ，优选 C_1-C_4 -烷氧基，特别是甲氧基， $\text{C}_2-\text{C}_{10}-$ ，优选 C_2-C_4 -链烯基， $\text{C}_7-\text{C}_{40}-$ ，优选 C_7-C_{10} -芳烷基， $\text{C}_8-\text{C}_{40}-$ ，优选 C_8-C_{12} -芳基链烯基，或 $\text{C}_7-\text{C}_{40}-$ ，优选 C_7-C_{12} -烷芳基，或者， R^{17} 与 R^{18} 或 R^{17} 与 R^{19} 在每种情况下与连接它们的原子一起形成环。

M^2 为硅、锗或锡，优选硅和锗。 R^{13} 优选为 $=\text{CR}^{17}\text{R}^{18}$ 、 $=\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}$ 、 $=\text{GeR}^{17}\text{R}^{18}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{PR}^{17}$ 或 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{17}$ 。

R^{11} 和 R^{12} 相同或不同，并具有对于 R^{17} 所述的含义。 m 和 n 相同或不同，并且为 0、1 或 2，优选 0 或 1，其中 $m+n$ 为 0、1 或 2，优选 0 或 1。

R^{14} 和 R^{15} 具有 R^{17} 和 R^{18} 的含义。

合适的茂金属的例子是：

双(1, 2, 3-三甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(1, 2, 4-三甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(1, 2-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(1, 3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(1-甲基茚基)二氯化锆、
 双(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(2-甲基-4, 6-二异丙基茚基)二氯化锆、
 双(2-甲基茚基)二氯化锆、
 双(4-甲基茚基)二氯化锆、
 双(5-甲基茚基)二氯化锆、
 双(烷基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(烷基茚基)二氯化锆、
 双(环戊二烯基)二氯化锆、
 双(茚基)二氯化锆、

双(甲基环戊二烯基)二氯化锆、
双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆、
双(十八烷基环戊二烯基)二氯化锆、
双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆、
双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)二氯化锆、
双环戊二烯基二苄基锆、
双环戊二烯基二甲基锆、
双四氢茚基二氯化锆、
二甲基甲硅烷基-9-苄基环戊二烯基二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2, 3, 5-三甲基环戊二烯基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2, 4-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-4, 5-苯并茚基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-4-乙基茚基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-茚基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基四氢茚基)二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-茚基二氯化锆、
二甲基甲硅烷基双-1-茚基二甲基锆、
二甲基甲硅烷基双-1-四氢茚基二氯化锆、
二苯基亚甲基-9-苄基环戊二烯基二氯化锆、
二苯基甲硅烷基双-1-茚基二氯化锆、
亚乙基双-1-(2-甲基-4, 5-苯并茚基)二氯化锆、
亚乙基双-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆、
亚乙基双-1-(2-甲基四氢茚基)二氯化锆、
亚乙基双-1-(4, 7-二甲基茚基)二氯化锆、
亚乙基双-1-茚基二氯化锆、
亚乙基双-1-四氢茚基二氯化锆、
茚基环戊二烯基二氯化锆、

异丙叉(1-茚基)(环戊二烯基)二氯化锆、
异丙叉(9-蒽基)(环戊二烯基)二氯化锆、
苯基甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基茚基)二氯化锆、
和这些茂金属二氯化物各自的烷基或芳基衍生物。

使用合适的助催化剂以活化单中心催化剂体系。通式 I 的茂金属的合适的助催化剂是有机铝化合物，特别是铝氧烷，或无铝体系，诸如 $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$ 、 $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$ 、 $R^{20}_3CBR^{21}_4$ 或 BR^{21}_3 。在这些通式中，x 是 1-4 的数，基团 R^{20} 相同或不同，优选相同，并为 C_1 - C_{10} -烷基或 C_6 - C_{18} -芳基，或两个 R^{20} 基团与连接它们的原子一起形成环，和基团 R^{21} 相同或不同，优选相同，并为可由烷基、卤代烷基或氟取代的 C_6 - C_{18} -芳基。特别地， R^{20} 为乙基、丙基、丁基或苯基，以及 R^{21} 为苯基、五氟苯基、3, 5-双三氟甲基苯基、萘基、二甲苯基或甲苯基。

此外，经常需要第三组分以保持防止极性催化剂中毒。合适的上述组分包括有机铝化合物，如三乙基铝、三丁基铝及其它，以及混合物。

视方法而定，还可以使用负载的单中心催化剂。优选其中载体材料和助催化剂在产品中的残留含量不超过 100ppm 浓度的催化剂体系。

为制备本发明的热熔粘合剂，可使用未改性的或极性改性形式的茂金属聚烯烃蜡。可通过已知方法由非极性原料，通过用含氧的气体，如空气氧化，或者通过与极性单体，如马来酸或其衍生物的接枝反应，而获得极性改性的蜡。茂金属聚烯烃蜡通过用空气氧化的极性改性，例如描述在 EP 0 890 583A1 中，通过接枝的改性，例如描述在 US-A-5,998,547 中。

热熔粘合剂中含有的聚烯烃蜡的重量比例为 0.1-100%。其它可能的组分有，作为骨架物质的非极性或极性聚合物，如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、无规立构聚 α -烯烃 (APAO)、聚异丁烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段聚合物，或者对于特别高负荷的粘合还有聚酰胺或聚酯。可包含的树脂组分的例子为，松香树脂及其衍生物或烃树脂。热熔粘合剂可进一步包含填料或助剂，

诸如增塑剂、颜料和抗氧化剂。

实施例

重均分子量 M_w 、数均分子量 M_n 和所得的商 M_w/M_n 通过凝胶渗透色谱法在 135℃ 下在 1, 2-二氯苯中测定。熔体粘度根据 DIN 53019 使用旋转粘度计测定, 滴点根据 DIN 51801/2 测定, 和环/球软化点根据 DIN EN 1427 测定。酸值 (在极性改性的蜡的情况下) 根据 DIN 53402 测定。

根据 DIN 53402 的方法用于测定树脂、油、脂肪、脂肪酸和其它工业有机物质和物质混合物的酸值。酸值在此说明在规定条件下用以中和 1 克待测试样品所需的那个以毫克计的氢氧化钾的数量。

操作步骤:

称取精确至 0.001g 的样品放入滴定容器中, 并将该样品溶于 50ml 的溶剂混合物中。必要时, 将溶液冷却至室温, 并在加入 2 至 3 滴酚酞溶液后, 用 KOH 醇溶液快速滴定直至存在显现红色至少 10s。

根据本发明所用的茂金属聚烯烃蜡, 其列于表 1 中, 是通过 EP-A-0 571 882 中说明的方法制备的。它们都具有 1000-30000 g/mol 的重均分子量 M_w 和 500-20000 g/mol 的数均分子量 M_n 。

表 1: 所用的聚烯烃蜡

	产品类型	聚合催化剂或方法	滴点 ℃	酸值 mg KOH/g	粘度 mPa. s
实施例 1	乙烯均聚物蜡	茂金属	125	-	60/140℃
实施例 2	乙烯/丙烯共聚物蜡	茂金属	116	-	680/140℃
实施例 3	丙烯-乙烯共聚物蜡	茂金属	120	-	460/140℃
实施例 4	氧化的乙烯-丙烯共聚物蜡*	茂金属	105	18	250/120℃
实施例 5	得自实施例 1 的茂金属乙烯均聚物的 MSA 接枝产物	-	121	11	110/140℃
对比例 1	乙烯均聚物蜡	齐格勒	125	-	200/140℃
对比例 2	乙烯/丙烯共聚物蜡	齐格勒	118	-	600/140℃
对比例 3	丙烯均聚物蜡	齐格勒	158	-	710/170℃
对比例 4	氧化的乙烯-丙烯共聚物蜡**	齐格勒	108	18	250/120℃
对比例 5	得自对比例 1 的齐格勒-乙烯均聚物蜡的 MSA 接枝产物	-	122	9	610/140℃

*由空气氧化的实施例 2 的蜡

“由空气氧化的对比例 2 的蜡

应用技术测试结果

使用列于表 1 中的蜡制备热熔粘合剂。为此，在玻璃烧杯中熔融下述物质组成的混合物并在 180℃ 下搅拌 1 小时：

47.5g[®]Elvax220 (DuPont) (熔体粘度 230000mPa.s/140℃)，

47.3g[®]Resin 835A (Abieta Chemie GmbH) 和

5.0g 各测试蜡，以及

0.4g[®]Hostanox 0 10 (Clariant GmbH)。

根据 DIN53281，用这些混合物涂覆和粘合铝箔。粘合力根据 DIN53282 (角度剥离试验) 测量。

DIN53282 规定了铝合金样品粘合面的预处理，所述样品用于金属粘合剂和金属粘合体的比较性测试。粘合面预处理包括清洗、脱脂、化学处理、冲洗以及在粘合剂施用前粘合面的隔离。粘合面必须使用有机溶剂 (蒸气浴或浸浴) 脱脂或用无机脱脂剂 (在低温浴、热浴或电解槽中，例如用缓冲的碱性溶液) 脱脂。粘合应尽可能在粘合面预处理后立即进行。在能确保遵从规定的凝固条件 (温度、贴紧压力、时间) 的设备中进行粘合。温度必须在粘合层中或在粘合层上测量。对粘合面的贴紧压力必须均匀分布，并且它能采用机械方式、液压方式或在高压釜中通过真空来施加。

根据 DIN 53282 的角度剥离试验用于测定金属粘合体对剥离力的阻力。测试主要用于粘合剂和粘合体的比较性评价，并且也用于监控粘合面的预处理。为此，将 T-形的成角度的粘合样品使用拉伸试验机在它的未粘合的两臂上长时间加载拉力，直到粘合层撕裂以及样品的两半部分相互分离为止。将上述所需的力在同时测量在夹持头之间的长度变化的情况下记录在剥离曲线图中。为了测定低温柔韧性，制备 250 × 10mm 大的测试件并将其弯曲绕在心轴上。从 0℃ 开始以 1° 的间隔降温。所用的测量参数是测试件断裂时的那个温度。

表 2: 配方混合物的性能/应用技术结果

使用的蜡	R/K 软化点 ℃	在 180℃下的 粘度 mPa.s	粘合力 N/mm	低温柔韧性 ℃
实施例 1	91	1700	0.8	-5
对比例 1	82	3200	0.3	0
实施例 2	87	3300	1.2	-10
对比例 2	87	3500	0.8	0
实施例 3	73	3400	1.4	-15
对比例 3	101	5050	1.2	-5
实施例 4	84	2200	1.3	-10
对比例 4	85	2800	1.1	-10
实施例 5	76	4400	1.8	-20
对比例 5	78	5000	1.7	-10

当与对比例比较时, 使用茂金属蜡制备的配方一般具有更高的粘合力 and 主体上的更好的低温柔韧性。