

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 123/12 (2006.01)

C09J 123/10 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200580000382.7

[43] 公开日 2006年11月8日

[11] 公开号 CN 1860197A

[22] 申请日 2005.4.13

[21] 申请号 200580000382.7

[30] 优先权

[32] 2004.4.15 [33] US [31] 10/825,348

[86] 国际申请 PCT/US2005/012716 2005.4.13

[87] 国际公布 WO2005/100501 英 2005.10.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.13

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 R·阿布哈里 C·L·希姆斯

K·卢塔斯 谢敏辅 P·布兰特

江培军 周伟恩 J-R·沙德尔

龚才国 D·R·约翰斯鲁德

J·A·M·卡尼奇

[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 邓毅

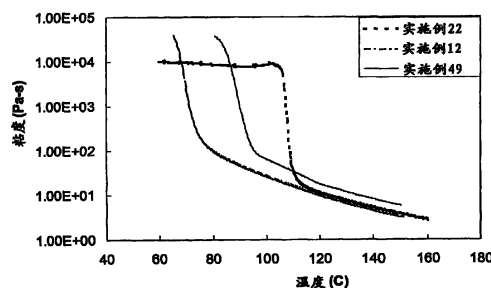
权利要求书 7 页 说明书 76 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

聚烯烃粘合剂组合物及由此制备的制品

## [57] 摘要

本发明的实施方案涉及制品，其包含：1) 官能化组分，2) 增粘剂，3) 包括一种和多种  $C_{3-40}$  烯烃，任选的一种或多种二烯烃和低于 5mol% 的乙烯的烯烃聚合物，其具有  $\geq 1$  牛顿的点 T 形剥离，在该聚合物的  $M_z$  下测定的  $\leq 0.95$  的支化指数 ( $g'$ )，和  $\leq 100,000$  的重均分子量 ( $M_w$ )，其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和  $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在  $180^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。



1、粘合剂，其包含：1) 官能化组分，2) 包括 $\geq 50\text{wt}\%$ 的具有 3 - 30 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的烯烃聚合物，其中该烯烃聚合物具有  $\geq 1$  牛顿的在牛皮纸上测定的点 T 形剥离，10,000 - 100,000 的  $M_w$ ， $\leq 0.95$  的在  $M_z$  下测定的  $g'$  和 1 - 70J/g 的熔化热；其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和 $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在 180 $^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。

2、粘合剂，其包含：1) 官能化组分，2) 包括 $\geq 50\text{wt}\%$ 的一种或多种具有 3 - 30 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的烯烃聚合物，其中该烯烃聚合物具有  $\geq 1$  牛顿的在牛皮纸上测定的点 T 形剥离，10,000 - 60,000 的  $M_w$ ， $\leq 0.98$  的在  $M_z$  下测定的  $g'$ ，和 1 - 50J/g 的熔化热；其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和 $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在 180 $^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。

3、粘合剂，其包含 1) 官能化组分和 2) 包括均聚丙烯或者丙烯和至多 5mol% 乙烯的共聚物的烯烃聚合物，其具有：

- a) 1 - 30 的全同立构游程长度，
- b) 高于 20% 的 r 二单元组的百分率，和
- c)  $\leq 70\text{J/g}$  的熔化热；

其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和 $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在 180 $^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。

4、权利要求 1、2 或 3 的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 5 - 40% 或更低的结晶度。

5、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中  $g' \leq 0.90$ 。

6、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中  $g' \leq 0.80$ 。

7、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有

≤90,000mPa.s 的在 190℃下的粘度。

8、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 ≤8,000mPa.s 的在 160℃下的粘度。

9、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有高于 10J/g 的熔化热。

10、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 20 - 70J/g 的熔化热。

11、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 30 - 60J/g 的熔化热。

12、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 10 - 30 % 的结晶度。

13、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 ≥0.75MPa 的断裂拉伸强度。

14、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 100 - 130℃的 SAFT。

15、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 2 - 200 的 Mz/Mn。

16、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 20 - 90 的肖氏 A 硬度。

17、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 3 - 10,000N 的点 T 形剥离。

18、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 10 - 2,000N 的点 T 形剥离。

19、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 ≥0.6MPa 的断裂拉伸强度。

20、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物具有 5 到 -65℃的 Tg。

21、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物包括至少 50wt% 的丙烯。

22、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物包括至少50wt%的丙烯和至多50wt%的共聚单体，其选自乙烯，丁烯，己烯，辛烯，癸烯，十二碳烯，戊烯，庚烯，壬烯，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，3,5,5-三甲基-1-己烯，和5-乙基-1-壬烯。

23、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物包括至少50wt%的丙烯和 $\leq 5$ wt%的乙烯。

24、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中烯烃聚合物包括至多10wt%的二烯烃，其选自丁二烯，戊二烯，己二烯，庚二烯，辛二烯，壬二烯，癸二烯，十一碳二烯，十二碳二烯，十三碳二烯，十四碳二烯，十五碳二烯，十六碳二烯，十七碳二烯，十八碳二烯，十九碳二烯，二十碳二烯，二十一碳二烯，二十二碳二烯，二十三碳二烯，二十四碳二烯，二十五碳二烯，二十六碳二烯，二十七碳二烯，二十八碳二烯，二十九碳二烯，三十碳二烯，环戊二烯，乙烯基降冰片烯，降冰片二烯，乙叉基降冰片烯，二乙烯基苯和二环戊二烯。

25、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中增粘剂以1-60wt%的量存在。

26、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中存在增粘剂，其选自脂族烃树脂，芳族改性脂族烃树脂，氢化聚环戊二烯树脂，聚环戊二烯树脂，松香，松香酯，木松香，木松香酯，妥尔油松香，妥尔油松香酯，聚萜烯类，芳族改性聚萜烯类，萜烯酚醛树脂，芳族改性氢化聚环戊二烯树脂，氢化脂族树脂，氢化脂族芳族树脂，氢化萜烯类和改性萜烯类，氢化松香酸，氢化松香酯，它们的衍生物和它们的结合物。

27、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该粘合剂进一步包括一种或多种选自极性蜡，非极性蜡，费-托蜡，氧化费-托蜡，羟基硬脂酰胺蜡，聚丙烯蜡，聚乙烯蜡，蜡改性剂，和它们的结合物中的蜡。

28、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该粘合剂进一步包括一种或多种选自增塑剂、油、稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、聚合物添加剂、消泡剂、防腐剂、增稠剂、流变改性剂、湿润剂、填料和水中的添加剂。

29、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该粘合剂进一步包括一种或多种脂族环烷油，白油，它们的结合物或它们的衍生物。

30、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该粘合剂进一步包括一种或多种选自矿物油、聚丁烯类、邻苯二甲酸酯和它们的结合物中的增塑剂。

31、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该粘合剂进一步包括一种或多种选自邻苯二甲酸二异十一烷基酯，邻苯二甲酸二异壬基酯，邻苯二甲酸二辛酯，它们的结合物或它们的衍生物中的增塑剂。

32、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有 80 - 140℃的峰熔点。

33、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有 $\leq 0$ ℃的 Tg。

34、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有  $\geq 50$  dg/min 的熔体指数。

35、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有 $\leq 30$ 秒的固化时间。

36、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有比 Tm 低至少 10℃的 Tc。

37、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有 $\leq 6.5$ 的  $I_{10}/I_2$ 。

38、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该烯烃聚合物具有 10 - 60℃宽的结晶度范围。

39、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分以 0.001 - 50wt%的量存在。

40、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分以 0.1 - 10wt%的量存在。

41、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物。

42、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括选自

马来酸化聚乙烯，马来酸化金属茂聚乙烯，马来酸化金属茂聚丙烯，马来酸化乙烯-丙烯橡胶和官能化聚异丁烯中的官能化聚合物。

43、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化低聚物。

44、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化烃树脂。

45、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括 $\beta$ -成核剂。

46、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括 $\beta$ -成核剂，其选自 N, N'-二苯基己烷二酰胺，N, N'-二环己基对苯二甲酰胺，N, N'-二环己基-2, 6-萘二甲酰胺，N, N'-二环己烷羰基-对亚苯基二胺，N, N'-二苯甲酰基-1, 5-二氨基萘，N, N'-二苯甲酰基-1, 4-二氨基环己烷或 N, N'-二环己烷羰基-1, 4-二氨基环己烷，N-环己基-4-(N-环己基羰基氨基)苯甲酰胺，N-苯基-5-(N-苯甲酰基氨基)戊酰胺，山梨醇，水杨酸，对羟基苯甲酸，3, 5-二叔丁基水杨酸锌，2-萘甲酸，苯基乙酸，对苯二甲酸，氨基酸，3, 3-二苯基丙酸，叔丁基氯化铵，萘二甲酸，苯偶姻，抗坏血酸，己二酸，苯甲酸叔丁酯，十二烷基苯磺酸钠盐，4-十二烷基苯磺酸，4, 4-双(4-羟苯基)戊酸，联苯酸，4-异丙基苯甲酸，Millad 3988tm，新癸酸，松香酸，苯甲酸钠，丁二酸酐，苯酚，苯甲酸，苜醇，苜胺，烷基取代的丁二酸酯（优选 C1-C40 烷基取代丁二酸酯），取代二(苜叉基)-D-山梨醇，1, 3: 2, 4-二(苜叉基)-D-山梨醇，1, 3: 2, 4-双(3, 4-二甲基苜叉基)-D-山梨醇，红喹吡啶酮染料，喹吡啶酮着色剂的 $\gamma$ -结晶形式，邻苯二甲酸的二钠盐，6-酰基磺酸的铝盐，间苯二甲酸的铝盐和对苯二甲酸的铝盐。

47、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括选自有机酸，有机酰胺，有机胺，有机酯，有机酸酐，有机醇，有机酰卤，有机过氧化物和它们的盐中的官能团。

48、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括选自羧酸，不饱和羧酸的酯，酸酐，二酯，盐，酰胺，酰亚胺，芳族乙烯基

化合物，可水解的不饱和硅烷化合物和不饱和卤化烃中的官能团。

49、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括选自马来酸酐，柠康酸酐，2-甲基马来酸酐，2-氯马来酸酐，2,3-二甲基马来酸酐，双环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐和4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐，丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，富马酸，衣康酸，柠康酸，中康酸，巴豆酸，双环(2.2.2)辛-5-烯-2,3-二羧酸酐，1,2,3,4,5,6,9,10-八氢萘-2,3-二甲酸酐，2-氧杂-1,3-二酮螺(4.4)壬-7-烯，双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐，马来松海酸，四氢邻苯二甲酸酐，降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐，桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐，甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐，双环庚烯二甲酸酐，甲基双环庚烯二甲酸酐，和x-甲基-双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐(XMNA)中的官能团。

50、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中官能化聚合物的聚合物是间同立构聚丙烯。

51、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中官能化聚合物的聚合物是富含间同立构的聚丙烯。

52、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中该官能化聚合物的聚合物是具有 $\leq 15,000$ 的重均分子量和 $\geq 5\%$ 的结晶度的聚丙烯。

53、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中该官能化聚合物的聚合物是用至多10wt%马来酸酐官能化的具有3,000-15,000的重均分子量和 $\geq 5\%$ 的结晶度的聚丙烯。

54、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中该官能化聚合物的聚合物是聚丙烯，其具有：

- 1) 大约0.5J/g到大约25J/g的熔化热；和/或
- 2) 大约0.25到大约15%的结晶度；和/或
- 3) 大约25到大约75℃的熔点；和/或
- 4) 10,000-500,000的在官能化之前的重均分子量；和/或
- 5) 1.8-5的Mw/Mn；和/或

6) 小于 100 的门尼粘度 ML (1+4) @ 125°C。

55、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中该官能化聚合物的聚合物是具有至少 50% [r] 二单元组的富含间同立构的聚丙烯。

56、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中该官能化聚合物的聚合物是具有 ≤99% [r] 二单元组的富含间同立构的聚丙烯。

57、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该官能化组分包括官能化聚合物，其中该官能化聚合物的聚合物是丙烯和  $\alpha$ -烯烃的无规共聚物，其中丙烯共聚物具有：

- 0.1 - 50% 的结晶度；
- 68 - 92mol% 的丙烯含量；
- 8 - 32mol% 的共聚单体含量；
- 25 - 105°C 的熔点；和
- 低于 45J/g 的熔化热。

58、制备以上权利要求的任一项的粘合剂的方法，包括让烯烃聚合物与官能化组分接触以产生混合物的步骤。

59、包括以上权利要求的任一项的粘合剂的粘结层、底漆、包装、物品，一次性物品，尿布、薄膜、层压结构、压敏粘合剂、热熔型粘合剂、胶带或非织造织物。

60、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中当该粘合剂施涂于 50 磅波纹纸板时，该粘合剂显示了在 -10°C 下的基材纤维撕裂。

61、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中当该粘合剂施涂于 50 磅波纹纸板时，该粘合剂显示了至少 5% 的在 -10°C 下的基材纤维撕裂。

62、以上权利要求的任一项的粘合剂，其中该粘合剂具有比没有官能化组分的相同粘合剂高至少 100% 的在 -10°C 下的三点挠曲。



## 聚烯烃粘合剂组合物及由此制备的制品

### 技术领域

本发明涉及粘合剂，其包含：1) 官能化组分，2)  $C_{3-40}$  烯烃的烯烃聚合物，该聚合物具有 $\geq 1$  牛顿的 Dot T-Peel (点 T 形剥离)，在该聚合物的 Z 均分子量 ( $M_z$ ) 下测定的 $\leq 0.95$  的支化指数 ( $g'$ )， $\leq 100,000$  的重均分子量 ( $M_w$ )，或者在该聚合物的 Z 均分子量 ( $M_z$ ) 下测定的 $\leq 0.98$  的支化指数 ( $g'$ )， $\leq 300,000$  的重均分子量 ( $M_w$ )，其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和 $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在  $180^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。

### 背景技术

在本领域中对于热稳定且颜色浅的粘合剂存在着需求。本发明提供了这种粘合剂，尤其提供了高和低温性能的粘合剂。

### 发明内容

本发明涉及粘合剂，其包含：1) 官能化组分，和 2) 包括一种或多种  $C_{3-40}$  烯烃的烯烃聚合物，其中该烯烃聚合物具有：

- a)  $\geq 1$  牛顿的在牛皮纸上测定的 Dot T-Peel (点 T 形剥离)；
- 在该聚合物的  $M_z$  下测定的 $\leq 0.95$  的支化指数 ( $g'$ )；
- 10,000 - 100,000 的  $M_w$ ；和
- 1 - 70J/g 的熔化热；

其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和 $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在  $180^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。

本发明涉及粘合剂，其包含：1) 官能化组分，和 2) 包括一种或

多种  $C_{3-40}$  烯烃的烯烃聚合物，其中该烯烃聚合物具有

- a)  $\geq 1$  牛顿的在牛皮纸上测定的点 T 形剥离；
- b) 在该聚合物的  $M_z$  下测定的  $\leq 0.98$  的支化指数 ( $g'$ )；
- c) 10,000 - 60,000 的  $M_w$ ；
- d) 1 - 50 J/g 的熔化热；

其中该官能化组分选自官能化聚合物，官能化低聚物和  $\beta$ -成核剂；和其中当该粘合剂在  $180^\circ\text{C}$  下热老化 48 小时时，与未老化的组合物的加德纳颜色相比，该粘合剂的加德纳颜色改变不超过 7 加德纳单位。

### 详细说明

所谓“官能化聚合物”是指该聚合物与官能团和任选的催化剂、热、引发剂或自由基源接触，使全部或一部分的官能团引入、接枝、键接、物理连接和/或化学连接于该聚合物。另外，“官能化组分”还被定义为包括直接（或使用具有官能团的引发剂）由单体聚合而成的聚合物，其中该聚合物在链端具有官能团。

所谓“官能化低聚物”是指该低聚物与官能团和任选的催化剂、热、引发剂或自由基源接触，使全部或一部分的官能团引入、接枝、键接、物理连接和/或化学连接于该低聚物。另外，“官能化低聚物”还被定义为包括直接（或使用具有官能团的引发剂）由单体低聚而成的聚合物，其中该低聚物在链端具有官能团。

所谓“官能团”是指含有杂原子和/或不饱和键的具有  $\leq 1000$  的重均分子量的任何化合物。优选地，该官能团是含有杂原子的化合物，比如马来酸酐。优选的官能团包括有机酸，有机酰胺，有机胺，有机酯，有机酸酐，有机醇，有机酰卤（比如酰氯，酰溴等），有机过氧化物，和它们的盐。

对于本公开物来说，术语低聚物是指具有 2 - 40 个链节单元的组合物，术语聚合物是指具有  $\geq 41$  个链节单元的组合物。链节被定义为最初对应于在低聚或聚合反应中采用的单体的低聚物或聚合物的单元。例如，聚乙烯的链节将是乙烯。

对于本发明来说， $\beta$ -成核剂被定义为引起组合物中发生的结晶的至少 5% 为  $\beta$  结晶的材料 ( $\geq 0.05$  的 K 值)，通过下列工序测定：

通过 X 射线方法测定  $\beta$  形式晶体含量：

$$K \text{ 值} = (\text{Hb1}) \div (\text{Hb1} + \text{Ha1} + \text{Ha2} + \text{Ha3})$$

其中：

Hb1 是在 (300)  $\beta$ -形式晶体的平面上的反射强度 (高度)；

Ha1 是在 (110)  $\alpha$ -形式晶体的平面上的反射强度 (高度)；

Ha2 是在 (040)  $\alpha$ -形式晶体的平面上的反射强度 (高度)；和

Ha3 是在 (130)  $\alpha$ -形式晶体的平面上的反射强度 (高度)。

在一个优选实施方案中，这里制备的粘合剂具有  $\geq 0.05$ ，优选  $\geq 0.10$ ，优选  $\geq 0.15$ ，优选  $\geq 0.20$ ，优选  $\geq 0.25$ ，优选  $\geq 0.30$ ，优选  $\geq 0.35$ ，优选  $\geq 0.40$ ，优选  $\geq 0.45$ ，优选  $\geq 0.50$ ，优选  $\geq 0.55$ ，优选  $\geq 0.60$ ，优选  $\geq 0.65$ ，优选  $\geq 0.70$ ，优选  $\geq 0.75$ ，优选  $\geq 0.80$ ，优选  $\geq 0.85$ ，优选  $\geq 0.90$ ，优选  $\geq 0.95$ ，优选 1.0 的 K 值。

对于本发明及其权利要求书来说以及当聚合物被认为包含烯烃时便于参考，存在于聚合物中的烯烃是烯烃的聚合形式。为了便于参考，无定形聚丙烯缩写为 aPP，全同立构聚丙烯缩写为 iPP，间同立构聚丙烯缩写为 sPP，半结晶聚丙烯缩写为 scPP，以及“-g-”表示该组分是接枝的。

在一个优选实施方案中，官能化组分以 0.005 - 99wt%，优选 0.01 - 99wt%，优选 0.05 - 90wt%，优选 0.1 - 75wt%，更优选 0.5 - 60wt%，更优选 1 - 50wt%，更优选 1.5 - 40wt%，更优选 2 - 30wt%，更优选 2 - 20wt%，更优选 2 - 15wt%，更优选 2 - 10wt%，更优选 2 - 5wt% 存在，以该共混物的重量为基准计。优选地，该官能化组分以 0.005 - 10wt%，更优选 0.01 - 10wt% 存在，以共混物的总重量为基准计。

在一个优选实施方案中， $C_3 - C_{40}$  烯烃聚合物以 1 - 99.005wt%，优选 1 - 99.09wt%，优选 10 - 99.05wt%，优选 25 - 99.9wt%，更优选 40 - 99.5wt%，更优选 50 - 99wt%，更优选 60 - 98.5wt%，更优选 70 - 98wt%，更优选 80 - 98wt%，更优选 85 - 98wt%，更优选 90 - 98wt%，

更优选 95 - 98wt%存在于粘合剂共混物中，以该共混物的重量为基准计。

在一个优选实施方案中，本发明涉及粘合剂，该粘合剂包含 1) 官能化组分和 2) 均聚丙烯或者丙烯和至多 5mol%乙烯的共聚物，其具有：

a) 1 - 30，优选 3 - 25，更优选 4 - 20 的全同立构游程长度 (isotactic run length) (全同立构游程长度“IRL”被定义为 mmmm 五单元组的百分率/ $0.5 \times$  mmmr 五单元组的百分率)，通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定，

b) 高于 20%，优选 20 - 70% 的 r 二单元组的百分率，通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定，和

c)  $\leq 70\text{J/g}$ ，优选  $\leq 60\text{J/g}$ ，更优选 1 - 55J/g，更优选 4 - 50J/g 的融化热。

在另一个实施方案中，本发明涉及粘合剂，该粘合剂包括 1) 官能化组分和 2) 含有一种或多种  $\text{C}_3\text{-C}_{40}$  烯烃，优选丙烯和在某些情况下少于 15mol% 的乙烯 (优选少于 5mol% 乙烯) 的烯烃聚合物，其具有：

a) 1 - 10,000 牛顿的在牛皮纸上测定的点 T 形剥离；

b) 2 - 200 的  $M_z/M_n$ ；和

c) 根据以下表 C 的 X 的  $M_w$  和 Y 的  $g'$  (在聚合物的  $M_z$  下测定)：

表 C

X (Mw)	Y (g')
≤100,000, 优选≤80,000, 优选≤70,000, 更优选≤60,000, 更优选≤50,000, 更优选≤40,000, 更优选≤30,000, 更优选≤20,000, 更优选≤10,000。在一些实施方案中, X也至少是7000, 更优选10,000, 更优选至少15,000。	≤0.9, 优选≤0.7 优选 0.5-0.9
≤75,000, 优选≤70,000, 更优选≤60,000, 更优选≤50,000, 更优选≤40,000, 更优选≤30,000, 更优选≤20,000, 更优选≤10,000。在一些实施方案中, A也至少是1000, 优选至少2000, 更优选至少3000, 更优选至少4000, 更优选至少5000, 更优选至少7000, 更优选10,000, 更优选至少15,000。	≤0.92, 优选≤0.6 优选 0.4-0.6
≤50,000, 更优选≤40,000, 更优选≤30,000, 更优选≤20,000, 更优选≤10,000。在一些实施方案中, A也至少是1000, 优选至少2000, 更优选至少3000, 更优选至少4000, 更优选至少5000, 更优选至少7000, 更优选10,000, 更优选至少15,000。	≤0.95, 优选≤0.7 优选 0.5-0.7
≤30,000, 优选≤25,000, 更优选≤20,000, 更优选≤15,000, 更优选≤10,000。在一些实施方案中, A也至少是1000, 优选至少2000, 更优选至少3000, 更优选至少4000, 更优选至少5000, 更优选至少7000, 更优选10,000, 更优选至少15,000。	≤0.98 优选 0.7-0.98

C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 烯烃聚合物

可用于本发明的优选烯烃聚合物(还称为“POA”或“POA 聚合物”)

是在 2003 年 10 月 15 日提出的 USSN 10/686,951 和 2003 年 10 月 15 日提出的 USSN 10/687,508 中所述的那些,二者引入本文供参考。尤其, USSN 10/686,951 的第 23-91 页和 USSN 10/687,508 的第 22-168 页提供了怎样生产可在这里使用的烯烃聚合物的具体指示。一般,优选的 POA 包括利用两种或多种催化剂(通常金属茂催化剂)制备的聚丙烯,其中一种催化剂被选择成能够生产基本上无规立构聚丙烯(aPP),以及另一种金属茂催化剂被选择成能够在所用聚合条件下生产全同立构聚丙烯(iPP)。优选地,在所用聚合条件下,aPP 和 iPP 聚合物链的引入可以在反应器内共混物中发生,使得存在于 POA 聚合物中的一定量的无定形聚丙烯接枝于全同立构聚丙烯,这里表示为(aPP-g-iPP),和/或使得存在于 POA 聚合物中的一定量的全同立构聚丙烯接枝于无定形聚丙烯,这里表示为(iPP-g-aPP)。

在另一个实施方案中,当 POA 的  $M_w$  为 15,000 到 100,000 时,那么  $g' < (10^{-12}M_w^2 - 10^{-6}M_w + 1.0178)$ 。

在一些实施方案中,POA 的  $g'$  是  $\leq 0.9$ ,  $\leq 0.8$ ,  $\leq 0.7$ ,  $\leq 0.6$ , 在该聚合物的  $M_z$  下测定。

在另一个实施方案中,POA 具有 40-250°C, 或 60-190°C, 或大约 60 到 150°C, 或 80-130°C 的峰熔点( $T_m$ )。在一些实施方案中,峰熔点是 60-160°C。在其它实施方案中,峰熔点是 124-140°C。在其它实施方案中,峰熔融温度是 40-130°C。

在另一个实施方案中,POA 具有在 190°C 下  $\leq 90,000$  mPa. sec, 或  $\leq 80,000$  mPa. sec, 或  $\leq 70,000$  mPa. sec, 或  $\leq 60,000$  mPa. sec, 或  $\leq 50,000$  mPa. sec, 或  $\leq 40,000$  mPa. sec, 或  $\leq 30,000$  mPa. sec, 或  $\leq 20,000$  mPa. sec, 或  $\leq 10,000$  mPa. sec, 或  $\leq 8,000$  mPa. sec, 或  $\leq 5,000$  mPa. sec, 或  $\leq 4,000$  mPa. sec, 或  $\leq 3,000$  mPa. sec, 或  $\leq 1,500$  mPa. sec, 或 250-6000 mPa. sec, 或 500-5500 mPa. sec, 或 500-3000 mPa. sec, 或 500-1500 mPa. sec 的粘度(还称为布氏粘度或熔体粘度)(在 190°C 下根据 ASTM D3236 测定; ASTM = 美国材料试验协会); 和/或在 160°C 下  $\leq 8000$  mPa. sec, 或  $\leq 7000$  mPa. sec, 或

$\leq 6000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $\leq 5000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $\leq 4000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $\leq 3000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $\leq 1500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 250 - 6000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 500 - 5500 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 500 - 3,000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 500 - 1500 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$  的粘度 (在 160°C 下根据 ASTM D3236 测定)。在其它实施方案中, 粘度在 190°C 下  $\leq 200,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 取决于应用。在其它实施方案中, 粘度取决于应用  $\leq 50,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ 。

在另一个实施方案中, POA 具有  $\leq 70\text{J/g}$ , 或  $\leq 60\text{J/g}$ , 或  $\leq 50\text{J/g}$ , 或  $\leq 40\text{J/g}$ , 或  $\leq 30\text{J/g}$ , 或  $\leq 20\text{J/g}$  和大于 0, 或者大于 1 $\text{J/g}$ , 或大于 10 $\text{J/g}$ , 或 20 - 50 $\text{J/g}$  的熔化热。

在另一个实施方案中, POA 还具有  $\leq 95$ ,  $\leq 70$ , 或  $\leq 60$ , 或  $\leq 50$ , 或  $\leq 40$ , 或  $\leq 30$ , 或  $\leq 20$  的肖氏 A 硬度 (通过 ASTM 2240 测定)。在其它实施方案中, 肖氏 A 硬度是  $\geq 5$ ,  $\geq 10$ , 或  $\geq 15$ 。在某些应用比如包装中, 肖氏 A 硬度优选是 50 - 85。在另一个实施方案中, 该聚合物具有 20 - 90 的肖氏 A 硬度。

在另一个实施方案中, POA 具有 2 - 200, 优选 2 - 150, 优选 10 - 100 的 Mz/Mn。

在另一个实施方案中, POA 具有  $\leq 200^\circ\text{C}$ , 或 40 - 150°C, 或 60 - 130°C, 或 65 - 110°C, 或 70 - 80°C 的剪切粘合破坏温度 (SAFT-通过 ASTM 4498 测定)。在某些实施方案中, 130 - 140°C 的 SAFT 是优选的。在其它实施方案中, 100 - 130°C 的 SAFT 是优选的。在其它实施方案中, 110 - 140°C 的 SAFT 是优选的。

在另一个实施方案中, 该 POA 还具有 1 - 10,000 牛顿, 或 3 - 4000 牛顿, 或 5 - 3000 牛顿, 或 10 - 2000 牛顿, 或 15 - 1000 牛顿的在牛皮纸上的点 T 形剥离。点 T 形剥离根据 ASTM D1876 如下所述来测定。

在另一个实施方案中, 该 POA 具有几天到 1 秒, 或  $\leq 60$  秒, 或  $\leq 30$  秒, 或  $\leq 20$  秒, 或  $\leq 15$  秒, 或  $\leq 10$  秒, 或  $\leq 5$  秒, 或  $\leq 4$  秒, 或  $\leq 3$  秒, 或  $\leq 2$  秒, 或  $\leq 1$  秒的固化时间。

在另一个实施方案中, POA 具有 2 - 75, 或 4 - 60, 或 5 - 50, 或 6 - 20 的 Mw/Mn。

在另一个实施方案中，POA 具有 $\leq 1,000,000$ ，优选  $15,000 - 1,000,000$ ，或  $20,000 - 80,000$ ，或  $25,000 - 350,000$  的  $M_z$ 。

在另一个实施方案中，POA 具有  $20 - 1000\%$ ，或者  $50 - 1000\%$ ，优选  $80 - 200\%$  的断裂应变（在  $25^\circ\text{C}$  下通过 ASTM D-1708 测定）。在一些其它实施方案中，断裂应变是  $100 - 500\%$ 。

在另一个实施方案中，POA 具有 $\geq 0.5\text{MPa}$ ，或者 $\geq 0.75\text{MPa}$ ，或者 $\geq 1.0\text{MPa}$ ，或者 $\geq 1.5\text{MPa}$ ，或者 $\geq 2.0\text{MPa}$ ，或者 $\geq 2.5\text{MPa}$ ，或者 $\geq 3.0\text{MPa}$ ，或者 $\geq 3.5\text{MPa}$  的断裂拉伸强度（在  $25^\circ\text{C}$  下通过 ASTM D-1708 测定）。

在另一个实施方案中，POA 具有  $20 - 110^\circ\text{C}$  的结晶点 ( $T_c$ )。在一些实施方案中， $T_c$  是  $70 - 100^\circ\text{C}$ 。在其它实施方案中， $T_c$  是  $30 - 80^\circ\text{C}$ 。在其它实施方案中， $T_c$  是  $20 - 50^\circ\text{C}$ 。

在一些实施方案中，在  $T_c + 10^\circ\text{C}$  到  $T_c + 40^\circ\text{C}$  的温度范围内在如图 1 所示的复数粘度与温度的迹线（用在  $10\text{rad/s}$  的频率，在氮气氛围下  $20\%$  的应变和  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的冷却速率下操作的 ARES 动态力学频谱计测定）中，POA 具有 $\leq -0.1$ ，优选 $\leq -0.15$ ，更优选 $\leq -0.25$  的斜率。参见 2004 年 7 月 15 日出版的 US 专利申请公开 No. US 2004-0138392。该斜率被定义为  $\log$ （复数粘度）相对于温度的导数。

在另一个实施方案中，POA 具有比  $T_m$  低至少  $10^\circ\text{C}$ ，优选比  $T_m$  低至少  $20^\circ\text{C}$ ，优选比  $T_m$  低至少  $30^\circ\text{C}$ ，更优选比  $T_m$  低至少  $35^\circ\text{C}$  的  $T_c$ 。

在另一个实施方案中，一些烯烃 POA 具有 $\leq 6.5$ ，优选 $\leq 6.0$ ，优选 $\leq 5.5$ ，优选 $\leq 5.0$ ，优选 $\leq 4.5$ ，优选  $1 - 6.0$  的熔体指数比率 ( $I_{10}/I_2$ ) ( $I_{10}$  和  $I_2$  根据 ASTM 1238D, 2.16kg,  $190^\circ\text{C}$  测定)。

在另一个实施方案中，一些烯烃 POA 具有 $\geq 25\text{dg}/\text{min}$ ，优选 $\geq 50\text{dg}/\text{min}$ ，优选 $\geq 100\text{dg}/\text{min}$ ，更优选 $\geq 200\text{dg}/\text{min}$ ，更优选 $\geq 500\text{dg}/\text{min}$ ，更优选 $\geq 2000\text{dg}/\text{min}$  的熔体指数（通过 ASTM D, 2.16kg,  $190^\circ\text{C}$  测定）。

在另一个实施方案中，POA 在 DSC 迹线中具有  $10 - 60^\circ\text{C}$  宽，优选  $20 - 50^\circ\text{C}$ ，优选  $30 - 45^\circ\text{C}$  的结晶范围。在其中具有两个或多个非重叠峰的 DSC 迹线中，那么各峰在 DSC 迹线中具有  $10 - 60^\circ\text{C}$  宽，优选  $20 - 50^\circ\text{C}$ ，优选  $30 - 45^\circ\text{C}$  的结晶范围。



在另一个实施方案中，POA 具有至少 2，优选至少 5，优选至少 10，还更优选至少 20 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。

在另一个实施方案中，POA 可以具有通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定的单峰、双峰或多峰分子量分布的聚合物物质。所谓双峰或多峰是指 SEC 迹线具有一个以上的峰或拐点。拐点是其中该曲线的二阶导数的符号改变的点 (例如从负到正或从正到负)。

在另一个实施方案中，POA 具有 8-15cal/mol 的活化能。活化能使用在其中热效应导致粘度增高的区域内复数粘度与温度的关系曲线 (假设为阿伦尼乌斯样关系曲线) 计算。

在另一个实施方案中，POA 具有  $\leq 200^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 180^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 160^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 120^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 100^\circ\text{C}$  的熔点。同样，POA 为其一部分的任何组合物优选具有  $\leq 200^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 180^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 160^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 120^\circ\text{C}$ ，优选  $\leq 100^\circ\text{C}$  的熔点。

在另一个实施方案中，POA 还可以具有下列的一种或多种性能：

a) 30-190 $^\circ\text{C}$ ，或者大约 60-150 $^\circ\text{C}$ ，或者 80-130 $^\circ\text{C}$  的峰熔点；  
和/或

b) 在 190 $^\circ\text{C}$  下  $\leq 8000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 5,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 4,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 3,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 1,500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 250-6000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 500-5500 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 500-3000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 500-1500 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$  的粘度 (在 190 $^\circ\text{C}$  下根据 ASTM D3236 测定)，或在 160 $^\circ\text{C}$  下  $\leq 8000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 7000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 6000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 5000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 4000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 3000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或  $\leq 1500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 250-6000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 500-5500 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 500-3,000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ，或 500-1500 $\text{mPa}\cdot\text{sec}$  的粘度 (在 160 $^\circ\text{C}$  下根据 ASTM D3236 测定)；  
和/或

c)  $\leq 70\text{J/g}$ ，或  $\leq 60\text{J/g}$ ，或  $\leq 50\text{J/g}$ ，或  $\leq 40\text{J/g}$ ，或  $\leq 30\text{J/g}$ ，或  $\leq 20\text{J/g}$  和大于 0，或者大于 1 $\text{J/g}$ ，或大于 10 $\text{J/g}$ ，或 10-50 $\text{J/g}$  的  $H_f$  (熔化热)；  
和/或

d)  $\leq 90$ ，或  $\leq 60$ ，或  $\leq 50$ ，或  $\leq 40$ ，或  $\leq 30$ ，或  $\leq 20$  的肖氏 A 硬度 (通

过 ASTM 2240 测定)；和/或

e) 40 - 150°C, 或 60 - 130°C, 或 65 - 110°C, 或 70 - 80°C 的剪切粘合破坏温度 (SAFT-通过 ASTM 4498 测定)；和/或

f) 1 - 10,000 牛顿, 或 3 - 4000 牛顿, 或 5 - 3000 牛顿, 或 10 - 2000 牛顿, 或 15 - 1000 牛顿的点 T 形剥离；和/或

g) 几天到 0.1 秒, 或 ≤60 秒, 或 ≤30 秒, 或 ≤20 秒, 或 ≤15 秒, 或 ≤10 秒, 或 ≤5 秒, 或 ≤4 秒, 或 ≤3 秒, 或 ≤2 秒, 或 ≤1 秒的固化时间；和/或

h) 1 - 75, 或 2 - 60, 或 2 - 50, 或 3 - 20 的 Mw/Mn；和/或

i) ≤500,000, 优选 15,000 - 500,000, 或 20,000 - 400,000, 或 25,000 - 350,000 的 Mz。

有用的特征组合包括具有 1 - 10,000 牛顿, 或 3 - 4000 牛顿, 或 5 - 3000 牛顿, 或 10 - 2000 牛顿, 或 15 - 1000 牛顿的点 T 形剥离和以下参数的 POA:

1) ≤30,000 的 Mw, 60 - 190°C 的峰熔点, 1 - 70J/g 的熔化热, 在聚合物的 Mz 下测定的 ≤0.90 的支化指数 (g')；和在 190°C 下 ≤8000mPa. sec 的熔体粘度；或

2) 20,000 - 5,000,000 的 Mz 和 60 - 150°C 的 SAFT；或

3) 2 - 200 的 Mz/Mn 和 ≤4 秒的固化时间；或

4) 20-50J/g 的 Hf (熔化热), 20,000 - 500,000mPa. sec 的 Mz 和 ≤50 的肖氏硬度；或

5) 大于 1 到 50 的 Mw/Mn, 在 190°C 下 ≤5000mPa. sec 的粘度；或

6) ≤50,000 的 Mw, 60 - 190°C 的峰熔点, 2 - 70J/g 的熔化热, 在聚合物的 Mz 下测定的 ≤0.70 的支化指数 (g'), 以及在 190°C 下 ≤8000mPa. sec 的熔体粘度。

在一个优选实施方案中, POA 包括无定形、结晶和支化-嵌段分子结构。

在一个优选实施方案中, POA 包括至少 50wt% 丙烯, 优选至少 60wt% 丙烯, 或者至少 70wt% 丙烯, 或者至少 80wt% 丙烯。

在另一个实施方案中，POA 具有 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ，优选 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ，或者 0 到 $-40^{\circ}\text{C}$ ，或者 $-5$  到 $-15^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )，通过 ASTM E 1356 测定。

在另一个实施方案中，POA 具有 $\leq 40\%$ ，或者 $\leq 30\%$ ，或者 $\leq 20\%$ ，甚至或者 10 - 30% 的结晶度。结晶度采用根据 ASTM D3417-99 用差示扫描量热测量法测定熔化热计算。在另一个实施方案中，本文所述的聚合物具有 5 - 40%，或者 10 - 30% 的结晶度。

在另一个实施方案中，POA 具有至少 50%，或者至少 60%，或者至少 70%，甚至或者 50 - 99% 的无定形含量。优选的无定形含量通过从 100 减去结晶度来测定。

在另一个实施方案中，POA 具有至少 1.5，优选至少 2，优选至少 5，优选至少 10，甚至或者至少 20 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。在其它实施方案中， $M_w/M_n \leq 20$ ， $\leq 10$ ，甚至 $\leq 5$ 。分子量分布一般取决于所用催化剂和工艺条件比如温度，单体浓度，催化剂比率（如果使用多种催化剂），以及氢的存在与否。氢可以以至多 2wt% 的量使用，但优选以 50 - 500ppm 的水平使用。

在另一个实施方案中，发现 POA 具有以高于 2wt%，优选高于 20wt% 的量存在的至少两种分子量级分，各自基于聚合物的重量，通过凝胶渗透色谱法测定。这些级分可以通过观察两种不同的分子量群体而在 GPC 迹线中被鉴定。实例是显示了在 20,000Mw 的峰和在 50,000Mw 的另一峰的 GPC 迹线，其中在第一峰下的面积占聚合物的 2wt% 以上，在第二峰下的面积占聚合物的 2wt% 以上。

在另一个实施方案中，POA 具有 $\geq 20\text{wt}\%$ （基于起始聚合物的重量）的己烷室温可溶性级分，以及 $\leq 70\text{wt}\%$ ，优选 $\leq 50\text{wt}\%$ 的索格利特 (Soxhelt) 沸腾庚烷不溶性物质，基于该聚合物的重量。索格利特庚烷不溶性物质是指当样品采用连续溶剂萃取技术分级时获得的级分之一。这些分级分两步进行：一步包括室温溶剂萃取，另一步包括索格利特萃取。在室温溶剂萃取中，将大约 1g 的聚合物溶于 50ml 的溶剂（例如己烷），以分离无定形物质或极低分子量聚合物物质。将该混

合物在室温下搅拌大约 12 小时。可溶性级分与不溶性物质采用在真空下过滤来分离。不溶性物质然后进行索格利特萃取工序。这包括根据其在沸点刚好高于室温到 110°C 的各种溶剂中的溶解度分离聚合物级分。来自室温溶剂萃取的不溶性物质首先用溶剂比如己烷和庚烷（索格利特）萃取一整夜；萃取的物质通过蒸发溶剂和称重残留物来回收。不溶性样品然后用具有较高沸点温度的溶剂比如庚烷萃取，在蒸发溶剂之后，进行称重。将最后阶段的不溶性物质和套管在通风橱中风干，以蒸发掉大多数溶剂，然后在氮气吹扫的真空烘箱中干燥。然后计算在套管中留下的不溶性物质的量，假设套管的皮重是已知的。

在另一个实施方案中，POA 具有  $\leq 70\text{wt}\%$  的庚烷不溶性级分，以起始聚合物的重量为基准计，以及庚烷不溶性级分具有在聚合物的  $M_z$  下测定的  $\leq 0.9$ （优选 0.7）的支化指数  $g'$ 。在一个优选实施方案中，POA 还具有至少 20wt% 己烷可溶性级分，以起始聚合物的重量为基准计。在另一个实施方案中，POA 具有以起始聚合物的重量为基准计的  $\leq 70\text{wt}\%$  的庚烷不溶性级分和 20,000 - 5000,000  $M_z$  的庚烷不溶性部分。在一个优选实施方案中，POA 还具有至少 20wt% 己烷不溶性级分，以起始聚合物的重量为基准计。

在另一个实施方案中，POA 包括丙烯和  $\leq 15\text{mol}\%$  乙烯，优选  $\leq 10\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 9\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 8\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 7\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 6\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 5\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 4\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 3\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 2\text{mol}\%$  乙烯，更优选  $\leq 1\text{mol}\%$  乙烯。

在另一个实施方案中，POA 包括低于 5mol% 的乙烯，优选低于 4.5mol% 乙烯，优选低于 4.0mol% 乙烯，或者低于 3.5mol% 乙烯，或者低于 3.0mol% 乙烯，或者低于 2.5mol% 乙烯，或者低于 2.0mol% 乙烯，或者低于 1.5mol% 乙烯，或者低于 1.0mol% 乙烯，或者低于 0.5mol% 乙烯，或者低于 0.25mol% 乙烯，或者 0mol% 乙烯。

为了便于参考，具有至少 20% 结晶度的用第二催化剂生产的聚合物还可以被称为“半结晶聚合物”，而具有低于 5% 的结晶度的用第一催化剂组分生产的聚合物可以被称为“无定形聚合物”。

在本发明的另一个实施方案中，POA 具有如图 1 所示的特性三区复数粘度-温度模式。复数粘度的温度依赖性采用在 10rad/s 的频率，在氮气氛围下 20% 的应变和 10°C/min 的冷却速率下操作的 ARES 动态力学频谱计测定。首先熔化样品，然后逐渐冷却到室温，同时监控复数粘度的增高。在熔点（代表聚合物加工温度）以上，复数粘度是相对低的（I 区）和随温度降低而逐渐增高。在 II 区中，随着温度降低而出现了复数粘度的急剧增高。第三区（III 区）是高复数粘度区，它在对应于应用（终用途）温度的较低温度下出现。在 III 区中，复数粘度是高的，随着温度的进一步降低而稍有改变。这种复数粘度分布在热熔型粘合剂应用中提供了在操作温度下的长露置时间和在较低温度下的快速固化时间的理想组合。

在一个优选实施方案中，POA 具有低于 1mol% 乙烯，具有至少 2mol% (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 单元，优选 4mol%，优选 6mol%，更优选 8mol%，更优选 10mol%，更优选 12mol%，更优选 15mol%，更优选 18mol%，更优选 5mol%，如下所述通过 <sup>13</sup>C NMR 测定。

在另一个实施方案中，POA 具有 1-10mol% 乙烯，具有至少 2+X mol%，优选 4+X mol%，优选 6+X mol%，更优选 8+X mol%，更优选 10+X mol%，更优选 12+X mol%，更优选 15+X mol%，更优选 18+X mol%，更优选 20+X mol% (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 单元，其中 X 是乙烯的 mol%，以及 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 单元通过如下所述的 <sup>13</sup>C NMR 测定。

在一个优选实施方案中，POA 具有低于 1mol% 乙烯，具有含有至少 3mol%，优选 4mol%，优选 6mol%，更优选 8mol%，更优选 10mol%，更优选 12mol%，更优选 15mol%，更优选 18mol%，更优选 20mol% 的 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 单元（如下所述通过 <sup>13</sup>C NMR 测定）的无定形组分（其被定义为具有低于 5% 的结晶度的那部分聚合物组合物）。

在另一个实施方案中，POA 具有 1-10mol% 乙烯，并且具有含有至少 3+X mol%，优选 4+X mol%，优选 6+X mol%，更优选 8+X mol%，更优选 10+X mol%，更优选 12+X mol%，更优选 15+X mol%，更优选 18+X mol%，更优选 20+X mol% (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 单元的无定形组分（其被定义为具有低

于 20% 的结晶度的那部分聚合物组合物), 其中 X 是乙烯的 mol%, 以及  $(\text{CH}_2)_2$  单元通过如下所述的  $^{13}\text{C}$  NMR 测定。

在一个优选实施方案中, POA 包括烯烃均聚物或共聚物, 具有低于 5mol% 乙烯, 并且包含一种或多种  $\text{C}_3\text{-C}_{40}$   $\alpha$ -烯烃。在另一优选实施方案中, 具有低于 5mol% 乙烯的 POA 进一步包括一种或多种二烯烃共聚单体, 优选一种或多种  $\text{C}_4\text{-C}_{40}$  二烯烃。

在一个优选实施方案中, POA 是丙烯均聚物或共聚物。该共聚单体优选是  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -线性、支化或环状单体, 在一个实施方案中, 是  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  线性或支化  $\alpha$ -烯烃, 优选丁烯, 戊烯, 己烯, 庚烯, 辛烯, 壬烯, 癸烯, 十二碳烯, 4-甲基-1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯, 3, 5, 5-三甲基-1-己烯等。乙烯可以以  $\leq 5\text{mol}\%$  存在。

在另一个实施方案中, POA 是能够通过立体有择和非立体有择催化剂的任何一种聚合的一种或多种线性或支化  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  前手性  $\alpha$ -烯烃或者含有  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  环的烯烃或者它们的结合物的共聚物。本文所使用的前手性是指当使用立体有择催化剂聚合时有利于形成全同立构或间同立构聚合物的单体。

在一个优选实施方案中, POA 可以是两种或多种线性、支化、含环单体的聚合物, 或者这些结构的混合物。优选的线性  $\alpha$ -烯烃包括  $\text{C}_3\text{-C}_8$   $\alpha$ -烯烃, 更优选丙烯, 1-丁烯, 1-己烯, 和 1-辛烯, 还更优选丙烯或 1-丁烯。优选的支化  $\alpha$ -烯烃包括 4-甲基-1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯, 和 3, 5, 5-三甲基-1-己烯, 5-乙基-1-壬烯。优选的含芳族基团的单体含有至多 30 个碳原子。适合的含芳族基团的单体包括至少一芳族结构, 优选 1-3 个芳族结构, 更优选苯基, 茛基, 芴基, 或萘基结构部分。含芳族基团的单体进一步包括至少一可聚合双键, 使得在聚合之后, 芳族结构侧挂于聚合物骨架。含芳族基团的单体可以进一步被一个或多个烷基取代, 包括、但不限于  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基。另外, 两个相邻取代可以连接成环结构。优选的含芳族基团的单体含有附加于可聚合烯属结构部分的至少一芳族结构。尤其优选的芳族单体包括苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 对烷基苯乙烯, 乙烯基甲苯类, 乙烯基萘, 烯丙基苯,

和茛，尤其苯乙烯，对甲基苯乙烯，4-苯基-1-丁烯和烯丙基苯。

含有非芳族环基的单体也是优选的。这些单体可以含有至多 30 个碳原子。适合的含非芳族环基的单体优选具有在该环状结构上侧挂或者属于该环状结构的一部分的至少一个可聚合烯属基团。该环状结构还可以进一步被一个或多个烃基，比如、但不限于 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基取代。优选的含非芳族环基的单体包括乙烯基环己烷，乙烯基环己烯，乙烯基降冰片烯，乙叉基降冰片烯，环戊二烯，环戊烯，环己烯，环丁烯，乙烯基金刚烷等。

可用于本发明的优选的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构，优选 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>，其中不饱和键的至少两个便于通过立体有择或非立体有择催化剂引入到聚合物中。进一步优选的是，二烯烃单体从  $\alpha, \omega$ -二烯烃单体（即二乙烯基单体）中选择。更优选地，二烯烃单体是线性二乙烯基单体，最优选含有 4 - 30 个碳原子的那些。优选的二烯烃的实例包括丁二烯，戊二烯，己二烯，庚二烯，辛二烯，壬二烯，癸二烯，十一碳二烯，十二碳二烯，十三碳二烯，十四碳二烯，十五碳二烯，十六碳二烯，十七碳二烯，十八碳二烯，十九碳二烯，二十碳二烯，二十一碳二烯，二十二碳二烯，二十三碳二烯，二十四碳二烯，二十五碳二烯，二十六碳二烯，二十七碳二烯，二十八碳二烯，二十九碳二烯，三十碳二烯，尤其优选的二烯包括 1,6-庚二烯，1,7-辛二烯，1,8-壬二烯，1,9-癸二烯，1,10-十一碳二烯，1,11-十二碳二烯，1,12-十三碳二烯，1,13-十四碳二烯，以及低分子量聚丁二烯（Mw 低于 1000g/mol）。优选的环状二烯包括在各个环位置有或无取代的环戊二烯，乙烯基降冰片烯，降冰片二烯，乙叉基降冰片烯，二乙烯基苯，二环戊二烯或含有更高级环的二烯烃。

在一个优选实施方案中，一种或多种二烯烃以至多 10wt%，优选 0.00001 - 1.0wt%，优选 0.002 - 0.5wt%，还更优选 0.003 - 0.2wt% 的量存在于 POA 中，以组合物的总重量为基准计。在一些实施方案中，将  $\leq 500$ ppm，优选  $\leq 400$ ppm，优选  $\leq 300$ ppm 的二烯烃加入到聚合中。在其它实施方案中，将至少 50ppm，或  $\geq 100$ ppm，或  $\geq 150$ ppm 的二烯烃加

入到聚合中。

在一个优选实施方案中，该聚合物是均聚丙烯。在另一个优选实施方案中，POA 包括丙烯，低于 5mol% 乙烯，和至少一种二乙烯基共聚单体。在另一个优选实施方案中，POA 包括丙烯和至少一种二乙烯基共聚单体。

本文所述的 POA 可以通过包括下列步骤的方法来生产：

- 1) 选择能够在选择反应条件下生产具有  $\leq 100,000$  的 Mw 和  $\leq 10\text{J/g}$  的熔化热的聚合物的第一催化剂组分；
- 2) 选择能够在选择反应条件下生产具有  $\leq 100,000$  的 Mw 和  $\geq 20\%$  的结晶度的聚合物的第二催化剂组分；和
- 3) 让这些催化剂组分在一种或多种活化剂的存在下与一种或多种烯烃在反应区中接触。

本文所述的 POA 可以通过包括下列步骤的方法来生产：

- 1) 选择能够生产具有  $\leq 100,000$  的 Mw 和  $\leq 10\text{J/g}$  的熔化热的聚合物的第一催化剂组分；
- 2) 选择能够生产具有  $\leq 100,000$  的 Mw 和  $\geq 20\%$  的结晶度的聚合物的第二催化剂组分；
- 3) 让这些催化剂组分在一种或多种活化剂的存在下与一种或多种烯烃和一种或多种二烯烃在反应区中接触。

本文所述的 POA 可以通过包括下列步骤的方法来生产：

- 1) 选择能够生产具有  $\leq 100,000$  的 Mw 和  $\leq 10\text{J/g}$  的熔化热的聚合物，能够聚合具有反应性末端的大分子单体的第一催化剂组分；
- 2) 选择能够生产具有反应性末端、 $\leq 100,000$  的 Mw 和  $\geq 20\%$  的结晶度的大分子单体的第二催化剂组分；和
- 3) 让这些催化剂组分在一种或多种活化剂的存在下与一种或多种烯烃和任选的二烯烃在反应区中接触。

本文所述的 POA 可以通过包括下列步骤的方法来生产：

- 1) 选择能够生产具有  $\leq 50,000$  的 Mw 和  $\leq 10\text{J/g}$  的熔化热的聚合物，能够聚合具有反应性末端的大分子单体的第一催化剂组分；



2) 选择能够生产具有反应性末端、 $\leq 30,000$  的 Mw 和  $\geq 20\%$  的结晶度的大分子单体的第二催化剂组分; 和

3) 让这些催化剂组分在一种或多种活化剂的存在下与丙烯和任选的其它烯烃在反应区中接触。

本文所述的 POA 可以通过包括下列步骤的方法来生产:

1) 选择能够在选择聚合条件下生产具有  $\leq 100,000$ , 优选  $\leq 80,000$ , 优选  $\leq 60,000$  的 Mw 和  $\leq 5\%$ , 优选  $\leq 3\%$ , 更优选  $\leq 2\%$  的结晶度的聚合物的第一催化剂组分;

2) 选择能够在选择聚合条件下生产具有  $\leq 100,000$ , 优选  $\leq 80,000$ , 优选  $\leq 60,000$  的 Mw 和  $\geq 30\%$ , 优选  $\geq 50\%$ , 更优选  $\geq 60\%$  的结晶度的聚合物的第二催化剂组分;

3) 在选择聚合条件下, 让这些催化剂组分在一种或多种活化剂的存在下与一种或多种  $C_3-C_{40}$  烯烃, 优选一种或多种  $C_3-C_{12}$  烯烃, 优选  $C_3$  和一种或多种  $C_4-C_{20}$  共聚单体, 以及任选的一种或多种二烯烃, 优选  $C_4-C_{20}$  二烯烃接触;

4) 在高于  $100^\circ\text{C}$ , 优选高于  $105^\circ\text{C}$ , 更优选高于  $110^\circ\text{C}$ , 更优选高于  $115^\circ\text{C}$  的温度下;

5) 在  $\leq 120$  分钟, 优选  $\leq 50$  分钟, 优选  $\leq 40$  分钟, 优选  $\leq 30$  分钟, 优选  $\leq 25$  分钟, 更优选  $\leq 20$  分钟, 更优选  $\leq 15$  分钟, 更优选  $\leq 10$  分钟, 更优选  $\leq 5$  分钟, 或者 120 分钟到 60 分钟的停留时间下;

6) 其中第一催化剂与第二催化剂的比率是 1:1 到 50:1, 优选 1:1 到 40:1, 更优选 1:1 到 1:30;

7) 其中该催化剂组分的活性是至少 3 千克, 优选至少 50 千克, 更优选至少 100 千克, 更优选至少 200 千克, 更优选 300 千克, 更优选 400 千克, 更优选 500 千克的聚合物/克的催化剂混合物; 和其中至少 80%, 优选至少 85%, 更优选至少 90%, 更优选至少 95% 的烯烃被转化为聚合物。

在另一个实施方案中, 至少 20% 或更多, 优选  $\geq 20\%$ , 更优选  $\geq 60\%$ , 更优选  $\geq 75\%$ , 更优选  $\geq 85\%$ , 更优选  $\geq 95\%$  的烯烃被转化为聚合物。

在一个优选实施方案中，上述方法在溶液相、淤浆或本体相聚合方法中进行。

所谓连续是指不间断或不中止地操作（或者打算操作）的系统。例如，生产聚合物的连续方法是其中将反应剂连续引入到一个或多个反应器并连续排出聚合物产物的方法。

在另一个优选实施方案中，在上述方法中，反应剂的浓度在反应区中在停留时间过程中变化幅度小于 $\leq 20\%$ ，优选 $\leq 15\%$ ，更优选 $\leq 10\%$ 。在一个优选实施方案中，单体的浓度在反应区中在停留时间过程中保持恒定。优选地，单体的浓度的变化幅度 $\leq 20\%$ ，优选 $\leq 15\%$ ，更优选 $\leq 10\%$ ，更优选 $\leq 5\%$ 。

在一个优选实施方案中，催化剂组分的浓度在反应区中在停留时间过程中保持恒定。优选地，单体的浓度变化幅度 $\leq 20\%$ ，优选 $\leq 15\%$ ，更优选 $\leq 10\%$ ，更优选 $\leq 5\%$ 。

在一个优选实施方案中，活化剂的浓度在反应区中在停留时间过程中保持恒定。优选地，单体的浓度变化幅度 $\leq 20\%$ ，优选 $\leq 15\%$ ，更优选 $\leq 10\%$ ，更优选 $\leq 5\%$ 。

在另一个优选实施方案中，第三催化剂（或更多种）可以存在于上述方法中。该第三催化剂可以是这里列举的催化剂组分的任何一种。优选的第三催化剂包括能够生产蜡的催化剂。其它优选的第三催化剂可以包括本文所述的任何催化剂。可以选择两种或多种催化剂来生产具有反应性末端的各种大分子单体，与能够聚合这种大分子单体的催化剂结合使用。可以选择能够聚合大分子单体的两种或多种催化剂和能够生产具有反应性末端的大分子单体的一种催化剂。同样，还可以选择在相同反应条件下生产不同聚合物的三种催化剂。例如，可以选择生产稍微有点结晶的聚合物的一种催化剂，生产高结晶聚合物的一种催化剂和生产无定形聚合物的一种催化剂，其任何一种可以生产具有反应性末端的大分子单体或聚合具有反应性末端的聚合物。类似地，可以选择两种催化剂，一种生产结晶聚合物和一种生产无定形聚合物，其任何一种可以制备具有反应性末端的大分子单体或聚合具有反应性

末端的聚合物。同样，可以选择生产稍微有点结晶聚合物的一种催化剂，生产蜡的一种催化剂和生产无定形聚合物的一种催化剂，其任何一种可以制备具有反应性末端的大分子单体或聚合具有反应性末端的聚合物。

所谓反应区是指其中活化催化剂和单体能够起反应的区域。

所谓具有反应性末端的大分子单体是指具有 $\geq 12$ 个碳原子（优选 $\geq 20$ ，更优选 $\geq 30$ ，更优选12-8000个碳原子）并且具有乙烯基，乙烯叉基（vinylidene），亚乙烯基（vinylene）或能够聚合成生长聚合物链的其它端基的聚合物。所谓能够聚合具有反应性末端的大分子单体是指能够将具有反应性末端的大分子单体（其往往是大于典型单一单体比如乙烯或丙烯的分子）引入到生长聚合物链的催化剂组分。乙烯基终端的链的反应性一般高于亚乙烯基或乙烯叉基终端的链。

在一个特定实施方案中，POA 通过在同一聚合介质中在至少一种立体有择催化剂体系和至少一种其它催化剂体系的存在下将一种或多种  $C_3$  或更高级 $\alpha$ -烯烃和/或一种或多种二乙烯基单体，和任选的至多5mol%乙烯共聚来生产。优选地，聚合在两种催化剂的存在下同时进行。这样生产的聚合物可以含有无定形聚合物链段和结晶聚合物链段，其中至少一些链段被连接。典型地，无定形和结晶聚合物链段是一种或多种 $\alpha$ -烯烃（任选包含至多5mol%乙烯）和/或一种或多种具有至少两个烯属不饱和键的单体的共聚物。这些不饱和键均适合于且便于通过独立使用第一或第二催化剂体系的配位聚合而引入到生长聚合物链中，使得该二烯烃被引入到通过在根据本发明的混合催化剂体系中的两种催化剂生产的聚合物链段中。在一个优选实施方案中，具有至少两个烯属不饱和键的这些单体是二烯烃，优选二乙烯基单体。聚合物链段的混合物的至少一部分的交联据信在组合物的聚合过程中通过将二乙烯基共聚单体的一部分引入到两个聚合物链段中来完成，因此产生了在这些链段之间的交联。

在另一个实施方案中，含有无定形和半结晶组分的 POA 可以在单一反应器中制备，以获得所需性能平衡。尤其，aPP-g-scPP 支化结构

可以就地在连续溶液反应器中使用混合催化剂和丙烯作为优选的进料来生产。在一个实施方案中，可以选择立体有择桥连双茛基 4 族催化剂来生产半结晶 PP 大分子单体。（对元素周期表的所有参考是在 Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985 中公开的表的新标记法）。桥连单环戊二烯基杂原子 4 族催化剂可以用来构建无定形 PP (aPP) 骨架，同时引入了一些半结晶大分子单体 (scPP)。这据信产生了 aPP-g-scPP 结构，其中“-g-”表示聚合物类型是至少部分接枝的。通过选择催化剂，聚合反应条件，和/或通过引入二烯烃改性剂，无定形和结晶组分可以连在一起，形成各种支化-嵌段结构。为了有效地引入到生长链中，具有乙烯基端基的大分子单体是优选的。还可以采用其它类型的链端不饱和键（亚乙烯基和乙烯叉基）。虽然不希望受理论制约，支化-嵌段共聚物据信包括具有来源于 scPP 大分子单体的结晶侧链的无定形骨架，且侧链据信是聚丙烯大分子单体，其能够在溶液聚合条件下用适于制备全同立构或间同立构聚丙烯的任何一种的催化剂制备。

能够生产所需聚合物物质（即，具有 $\leq 100,000$ 的  $M_w$  和 $\leq 70$ J/g 的熔化热的聚合物，或具有 $\leq 100,000$ 的  $M_w$  和 $\leq 40\%$ 的结晶度的聚合物）的任何催化剂化合物可以用于实施本发明。

### 官能化组分

典型地，所要官能化的组分与自由基引发剂和接枝单体或其它官能团（比如马来酸或马来酸酐）合并，并加热，使该单体与聚合物、共聚物、低聚物等反应，形成官能化组分。在本领域中存在用于官能化聚合物的多种方法，可以与这里所述的聚合物一起使用。这些方法包括、但不限于选择性氧化，自由基接枝，臭氧分解，环氧化等。

优选的官能化组分具有 1000 - 20,000，优选 2000 - 15,000，更优选 3000 - 10,000 的  $M_w$ 。

适用于本发明的官能化组分的实例包括、但不限于官能化烯烃聚合物（比如官能化  $C_2$ - $C_{40}$  均聚物，官能化  $C_2$ - $C_{40}$  共聚物，官能化高级

Mw 蜡)，官能化低聚物，（比如官能化低 Mw 蜡，官能化增粘剂）， $\beta$ -成核剂和它们的结合物。

可用于本发明的有用官能化烯烃聚合物和共聚物包括马来酸化聚乙烯，马来酸化金属茂聚乙烯（比如 EXACT 和 EXCEED - 出自德克萨斯州休斯顿的 ExxonMobil Chemical Company - 已经如本文所述官能化），马来酸化金属茂聚丙烯（比如 ACHIEVE - 出自德克萨斯州休斯顿的 ExxonMobil Chemical Company - 已经如本文所述官能化），马来酸化乙烯丙烯橡胶，马来酸化聚丙烯，马来酸化乙烯共聚物（比如出自德克萨斯州休斯顿的 ExxonMobil Chemical Company 的 EXXELOR™，尤其 EXXELOR VA1801, 1803, 1840 和 EXXELOR P01015 和 1020），官能化聚异丁烯（通常用马来酸酐官能化，通常形成丁二酸酐）等。

在这里用作官能化组分的优选官能化蜡包括用醇、酸、酮、酸酐等改性的那些。优选的实例包括用甲基酮、马来酸酐或马来酸改性的蜡。这里使用的优选官能化蜡包括以 MAPP 40 的商品名购自 Chusei 的马来酸化聚丙烯，马来酸化金属茂蜡（比如出自德国 Augsburg 的 Clariant 的 TP LICOCENE PP1602）；以 EPOLENE C-16, EPOLENE C-18, EPOLENE B43, EPOLENE G-3003 的商品名购自 Kingsport Tennessee 的 Eastman Chemical 的马来酸化聚乙烯蜡和马来酸化聚丙烯蜡；购自 Clariant 的马来酸化聚丙烯蜡 LICOMONT AR 504；以 AMPLIFY EA 100, AMPLIFY EA 102, AMPLIFY 103, AMPLIFY GR 202, AMPLIFY GR 205, AMPLIFY GR 207, AMPLIFY GR 208, AMPLIFY GR 209, AMPLIFY VA 200 的商品名购自 Dow Chemical Co. 的接枝官能化聚合物；以 CERAMER 1608, CERAMER 1251, CERAMER 67, CERAMER 24 的商品名购自 Baker Hughes 的马来酸化乙烯聚合物；以及乙烯丙烯酸甲酯共聚物和三元共聚物。

有用的蜡包括官能团含量（优选马来酸酐）至多 10wt% 的具有  $\leq 15,000$ ，优选 3000 - 10,000 的 Mw 和  $\geq 5\%$ ，优选  $\geq 10\%$  的结晶度的聚丙烯蜡。

在这里用作官能化组分的其它优选的官能化聚合物包括出自

Honeywell 的 A-C X596A, A-C X596P, A-C X597A, A-C X597P, A-C X950P, A-C X 1221, A-C 395A, A-C 395A, A-C 1302P, A-C 540, A-C 54A, A-C 629, A-C 629A, 和 A-C 307, A-C 307A。

优选的官能化聚合物具有至少 5%，优选至少 10% 的结晶度。

出自 Baker Hughes 的 UNILIN 长链醇也可以用作这里的官能化组分，尤其 UNILIN 350, UNILIN 425, UNILIN 550, 和 UNILIN 700。

出自 Baker Hughes 的 UNICID 线性、伯羧酸也可以在这里用作官能化组分，尤其 UNICID 350, UNICID 425, UNICID 550 和 UNICID 700。

可以在本发明中用作官能化组分的优选官能化烃树脂包括在本文引入供参考的 WO 03/025084, WO 03/025037, WO 03/025036, 和 EP 1 295 926 A1 中所述的那些。

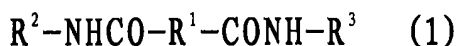
在一个优选实施方案中，烃树脂用含有至少一个双键和至少一个羰基的不饱和酸或酸酐官能化，并用作本发明的官能化组分。以下列举了作为增粘剂的能够官能化的优选烃树脂。代表性酸包括羧酸，酸酐，酯和它们的盐，包括金属盐和非金属盐。优选地，该有机化合物含有与羰基 ( $-C=O$ ) 共轭的烯属不饱和键。实例包括马来酸，富马酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸， $\alpha$ -甲基巴豆酸，和肉桂酸以及它们的酸酐，酯和盐衍生物。尤其优选的官能团包括马来酸和马来酸酐。马来酸酐是特别优选的。不饱和酸或酸酐优选以大约 0.1wt% 到大约 10wt%，优选大约 0.5wt% 到大约 7wt%，还更优选大约 1 到大约 4wt% 的量存在，以烃树脂和不饱和酸或酸酐的重量为基准计。在一个优选实施方案中，不饱和酸或酸酐包括羧酸或其衍生物，选自不饱和羧酸，从酯、酰亚胺、酰胺、酸酐和环状酸酐中选择的不饱和羧酸衍生物，或它们的混合物。

在一些实施方案中，然而，该官能化组分不包括官能团烃树脂。在一些实施方案中，官能化树脂以  $\leq 5\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 4\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 3\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 2\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 1\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 0.5\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 0.1\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 0.01\text{wt}\%$ ，优选  $\leq 0.001\text{wt}\%$  的量存在，以粘合剂重量为基准计。在一些优选实施方案中，官能化烃树脂不存在于粘合剂中。

可用于本发明的优选 $\beta$ -成核剂包括:

选自下列组中的酰胺化合物:

(1) 下式的酰胺化合物:



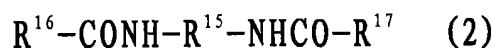
其中  $R^1$  是通过消除 C3-26 饱和或不饱和脂族二羧酸, C6-30 饱和或不饱和脂环族二羧酸或 C8-30 芳族二羧酸的两个羧基所形成的残基;  $R^2$  和  $R^3$  是相同或不同的, 各自表示 C3-18 环烷基, C3-12 环烯基, 或取代或未取代的苯基或环己基;

(2) 下式的酰胺化合物:



其中  $R^8$  是通过消除 C1-24 饱和或不饱和脂族二胺, C4-28 脂环族二胺, C4-14 杂环族二胺或 C6-28 芳族二胺的两个氨基所形成的残基;  $R^9$  和  $R^{10}$  是相同或不同的, 各自表示 C3-12 环烷基, C3-12 环烯基, 或取代或未取代的苯基或环己基; 和

(3) 下式的酰胺化合物:



其中  $R^{15}$  是通过消除 C2-29 饱和或不饱和脂族氨基酸, C7-13 饱和或不饱和脂环族氨基酸或 C7-15 芳族氨基酸的一个氨基和一个羧基所形成的残基;  $R^{16}$  和  $R^{17}$  是相同或不同的,  $R^{16}$  具有与式 (2) 中的  $R^9$  或  $R^{10}$  相同的含义,  $R^{17}$  具有与式 (1) 中的  $R^2$  或  $R^3$  相同的含义。

可用于本发明的优选 $\beta$ 成核剂包括:

N, N'-二苯基己烷二酰胺, N, N'-二环己基对苯二甲酰胺, N, N'-二环己基-2, 6-萘二甲酰胺, N, N'-二环己烷羧基-对亚苯基二胺, N, N'-二苯甲酰基-1, 5-二氨基萘, N, N'-二苯甲酰基-1, 4-二氨基环己烷或 N, N'-二环己烷羧基-1, 4-二氨基环己烷, N-环己基-4-(N-环己基羧基氨基)苯甲酰胺, N-苯基-5-(N-苯甲酰基氨基)戊酰胺, 山梨醇, 水杨酸, 对羟基苯甲酸, 3, 5-二叔丁基水杨酸锌, 2-萘甲酸, 苯基乙酸, 对苯二甲酸, 氨基酸, 3, 3-二苯基丙酸, 叔丁基氯化铵, 萘二甲酸, 苯偶姻, 抗坏血酸, 己二酸, 苯甲酸叔丁酯, 十二烷基苯磺酸钠盐,

4-十二烷基苯磺酸, 4,4-双(4-羟苯基)戊酸, 联苯酸, 4-异丙基苯甲酸, Millad 3988tm, 新癸酸, 松香酸, 苯甲酸钠, 丁二酸酐, 苯酚, 苯甲酸, 苜醇, 苜胺, 烷基取代的丁二酸酯(优选 C1-C40 烷基取代丁二酸酯), 取代二(苜叉基)-D-山梨醇, 1,3:2,4-二(苜叉基)-D-山梨醇, 1,3:2,4-双(3,4-二甲基苜叉基)-D-山梨醇, 红喹吡啶酮染料。

可用于本发明的优选 $\beta$ 成核剂包括在 US 5,231,126 中列举的试剂; 在 J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 5852-5858; Mordern Plastics, 1998 年 9 月, 第 82 页中所述的单壁碳纳米管。

可用于本发明的优选 $\beta$ 成核剂包括 $\beta$ -球粒成核剂。US 专利 No. 4,975,469 和其中引用的参考文献(引入本文供参考)公开了 $\beta$ -球粒成核剂, 比如喹吡啶酮着色剂的 $\gamma$ -结晶形式, 邻苯二甲酸的二钠盐, 6-醌茜磺酸的铝盐以及在较小程度上的间苯二甲酸和对苯二甲酸的铝盐。成核剂一般以粉状固体的形式使用。为了有效地生产 $\beta$ -球粒, 成核剂的粉粒的直径应该小于 5 微米, 优选不大于 1 微米。可以在本发明的聚合物组合物中使用的优选 $\beta$ -球粒成核剂是喹吡啶酮着色剂的 $\gamma$ -结晶形式。喹吡啶酮的一种形式是红喹吡啶酮染料, 下文还称之为“Q-染料”, 具有在 US 4,975,469 中所示的结构。

在一个优选实施方案中, 以共混物的重量为基准计,  $\beta$ 成核剂以至多 5wt%, 优选 0.0001-3wt%, 优选 0.1-2wt%, 优选 0.01-10ppm 的量存在于粘合剂中。

关于 $\beta$ 成核和 $\beta$ 成核剂的更多信息, 请参见 Propylene Handbook, Edward P. Moore, ed. Hanser publishers, New York, 1996 的第 137-138 页(和其中引用的参考文献)。

聚合物、共聚物、低聚物等和它们的共混物可以进行官能化, 以便用于本发明, 使得官能团可以接枝于聚合物, 优选采用官能团的自由基共聚, 在这里还称之为接枝共聚。最终结果是官能化聚合物, 共聚物, 低聚物, 烃树脂等, 这里缩写为 AA-g-XX, 其中 AA 表示被官能化的特定类型的聚合物、共聚物、低聚物或烃树脂, XX 是指聚合物用其官能化的官能团或化合物, 以及-g-表示在两个结构部分之间的接



枝。

优选的官能团包括具有 $\leq 1000$ ，优选 $\leq 750$ 的重均分子量的任何化合物，其含有一个或多个杂原子和/或一个或多个不饱和键。优选地，该官能团是含有杂原子的化合物，比如马来酸酐。优选的官能团包括有机酸，有机酰胺，有机胺，有机酯，有机酸酐，有机醇，有机酰卤（比如酰氯，酰溴等），有机过氧化物，和它们的盐。

可用于本发明的优选官能团的实例包括含有羰基键的化合物，比如羧酸，不饱和羧酸的酯，酸酐，二酯，盐，酰胺，酰亚胺，芳族乙烯基化合物，可水解的不饱和硅烷化合物和不饱和卤化烃。

可用于本发明的特别优选的官能团的实例包括、但不限于马来酸酐，柠康酸酐，2-甲基马来酸酐，2-氯马来酸酐，2,3-二甲基马来酸酐，双环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐和4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐，丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，富马酸，衣康酸，柠康酸，中康酸，巴豆酸，双环(2.2.2)辛-5-烯-2,3-二羧酸酐，1,2,3,4,5,10-八氢萘-2,3-二甲酸酐，2-氧杂-1,3-二酮螺(4.4)壬-7-烯，双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐，马来松海酸，四氢邻苯二甲酸酐，降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐，桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐，甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐，双环庚烯二甲酸酐(himic anhydride)，甲基双环庚烯二甲酸酐，和x-甲基-双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐(XMNA)。

可在本发明中用作官能团的不饱和羧酸的酯的实例包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯。

在本发明中可用作官能团的可水解不饱和硅烷化合物的实例包括在其分子中具有可自由基聚合不饱和基团和烷氧基甲硅烷基或甲硅烷基的化合物，使得该化合物具有键接于乙烯基的可水解的甲硅烷基和/或经由亚烷基键接于乙烯基的可水解甲硅烷基，和/或具有键接于丙烯酸、甲基丙烯酸等的酯或酰胺的可水解甲硅烷基的化合物。它们的实例包括乙烯基三氯硅烷，乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷，乙烯基三

乙氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷， $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，单乙烯基硅烷和单烯丙基硅烷。

在本发明中用作官能团的不饱和卤化烃的实例包括氯乙烯和偏二氯乙烯。

在一个优选的实施方案中，官能化组分包括丙烯，并且可以用马来酸酐(MA)接枝，从而生产出聚丙烯共聚物接枝的马来酸酐，其中马来酸酐以共价键连接于聚合物组合物的聚合物链。接枝于聚丙烯共聚物上的酸酐官能团可以作为酸酐保留，可以氧化为酸官能团，和/或可以进一步通过本领域已知的方法来反应，以便引入其它官能团比如酰胺，胺等。

用于接枝共聚的自由基引发剂的优选实例包括有机过氧化物比如过氧化苯甲酰，过氧化甲基乙基酮，过氧化环己酮，碳酸叔丁基过氧异丙酯，过邻苯二甲酸二叔丁酯，2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烯，2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己烯，过氧化二叔丁基，氢过氧化枯烯，叔丁基氢过氧化物，过氧化二月桂基和过氧化二枯基。

本发明的官能化聚合物因此可以通过在自由基引发剂的存在下在等于、接近或高于自由基引发剂的分解温度的温度下加热聚合物和可自由基聚合官能团来获得。

在一些实施方案中，对所使用的官能团的量没有特定限制，因此，在本发明的实施中可以原样利用例如用于官能化全同立构聚丙烯的常规条件。因为在某些情况下，共聚的效率是相对高的，官能团的量可以是小的。在一个实施方案中，所要引入到聚合物、共聚物或低聚物中的官能团的量优选是大约0.001-50wt%官能团，相对于聚合物的总重量。在一个优选实施方案中，所要引入到聚合物、共聚物或低聚物中的马来酸酐的量优选是大约0.001-50wt%MA，相对于聚合物的总重量。

自由基引发剂优选以0.00001-10wt%的比率使用，以官能团的重量为基准计。加热温度取决于反应是否在溶剂的存在下进行，但通常是大约50°C到350°C。当加热温度低于50°C时，反应可能是缓慢的，

因此效率可能是低的。当它高于 350℃时,可能发生 PP 共聚物的分解。该官能化组分可以采用溶剂型官能化方法和/或采用没有溶剂的熔体型官能化方法用官能团官能化。

在溶剂型方法中,该反应可以采用具有 0.1 - 50wt%的浓度的溶液或淤浆形式的聚合物在具有 2 - 20 个碳原子的卤化烃化合物,芳族化合物,卤化芳族化合物,烷基取代的芳族烃,环烃,和/或对自由基稳定的具有 6 - 20 个碳原子的烃化合物的存在下进行。

在采用没有溶剂的熔体型官能化方法的官能化方法中,该反应可以在没有溶剂的存在下在能够充分产生在可能是高粘性聚合物之间的物理接触的诸如挤出机之类的设备中进行。在后一种情况下,该反应通常在相对高温下进行,与在溶液状态下的反应相比。

可以用于与本文所述的聚合物一起使用的聚合物的官能化聚合物的其它方法包括、但不限于选择性氧化,臭氧分解,环氧化等,在溶液或淤浆中(即具有溶剂),或者在熔体中(即没有溶剂)进行。

该官能化组分可以是已经如本文所述官能化的单一聚合物。在另一个实施方案中,本发明的官能化组分可以是在单一工艺过程中一起官能化的聚合物的共混物。本发明的官能化组分还可以包括它们在单独官能化之后合并的多种官能化组分,或者它们的任何结合物。

在本发明中,接枝聚合(聚合物的接枝)可以在水性介质中进行。在该情况下,可以使用分散剂,以及分散剂的实例包括皂化聚乙酸乙烯酯,改性纤维素比如羟乙基纤维素和羟丙基纤维素,以及含有 OH 基团的化合物比如聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸。另外,还可以广泛地使用用于常规水悬浮聚合的化合物。

该反应可以通过将聚合物、水不溶性可自由基聚合单体、水不溶性自由基引发剂和/或分散剂悬浮于水中,然后加热该混合物来进行。这里,水与可自由基聚合单体(即官能团)和 PP 共聚物的总和的比率优选是 1:0.1 到 1:200,更优选 1:1 到 1:100。加热温度应使得自由基引发剂的半衰期优选是 0.1 - 100 小时,更优选 0.2 - 10 小时,并且优选是 30 - 200℃,更优选 40 - 150℃。在加热步骤中,优选的是,将该

混合物充分搅拌，以便变成悬浮状态。这样，接枝聚合物（即官能化组分）可以颗粒形式获得。

水不溶性单体与聚合物的重量比可以优选是 1:01 到 1:10000，以及自由基引发剂与水不溶性单体的重量比可以是 0.00001 - 0.1。在官能化组分中的水不溶性单体的比率取决于其用途，但单体的量可以是 0.1 - 200wt%，以接枝共聚物的重量为基准计。

遵照其用途或应用，所得官能化组分优选含有 0.1 - 50wt% 的所需量的可自由基聚合官能团单元，以聚合物的重量为基准计。当可自由基聚合官能团单元的含量超过 50wt% 时，特定聚合物可以不发挥固有物理性能，而当它低于上述下限时，有可能不能获得作为接枝共聚物的物理性能。

此外，在通过引入官能化组分所获得的本发明组合物内的增容效应可以受接枝水平的影响。在一个实施方案中，该聚合物、共聚物、低聚物等可以官能化（例如接枝），以便将  $\geq$  大约 0.001wt% 的官能团连接和/或引入到聚合物骨架中。该聚合物还可以以更高的程度官能化接枝。官能化的水平（例如接枝水平）可以低于约 50wt%，优选低于约 45wt%，优选低于约 40wt%，优选低于约 35wt%，优选低于约 30wt%，优选低于约 25wt%，优选低于约 20wt%，优选低于约 15wt%，优选低于约 10wt%，优选低于约 9wt%，优选低于约 8wt%，优选低于约 7wt%，优选低于约 6wt%，优选低于约 5wt%，优选低于约 4wt%，优选低于约 3wt%，优选低于约 2wt%，优选低于约 1.5wt%，优选低于约 1wt%，优选低于约 0.5wt%。

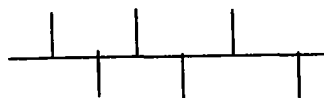
在一个优选实施方案中，该共混物包括 POA 和官能化富含间同立构的 C3-C40 均聚物，还更优选，该组合物包括含有官能化富含间同立构的聚丙烯（srPP）的共聚物或均聚物。

为了简化起见，富含间同立构的聚合物在这里还可以简称为间同立构聚合物。适合在这里使用的间同立构聚合物包括独特的立体化学结构，其中具有非对称碳原子的对映构型的单体单元彼此交替和规律地在大分子主链中分布。间同立构聚丙烯的实例包括在 US 专利 No.

3, 258, 455 中所述的那些, 其通过采用由三氯化钛和一氯化二乙基铝制备的催化剂来获得。US 专利 No. 3, 305, 538 涉及用于生产间同立构聚丙烯的三乙酰基丙酮钒或卤化钒化合物与有机铝化合物的结合。US 专利 No. 3, 364, 190 涉及用于生产间同立构聚丙烯的由细粒三氯化钛或三氯化钒, 氯化铝, 三烷基铝和含磷的路易斯碱组成的催化剂体系。

间同立构聚丙烯的结构和性能明显不同于全同立构聚丙烯的那些。全同立构结构一般被描述为拥有具备相同的叔碳原子的相对构型的长单体单元的序列。采用费歇尔投影式, 全同立构聚丙烯的立体化学序列描述如下: 甲基在通过聚合物的主链的假想平面的同一侧连接于连续单体单元的叔碳原子, 例如, 甲基全部是在该平面之上或之下。描述该结构的另一种方式是通过使用 NMR, 其中全同立构五单元组是 ...mmmm..., 其中各“m”表示“内消旋”二单元组或在该平面中同一侧的连续甲基。在链结构中的任何偏离或倒转降低了全同立构规整度和因此降低了聚合物的结晶度。

与全同立构结构相反, 间同立构聚合物是其中长单体单元序列具有交替的叔碳原子相对构型的那些。采用费歇尔投影式, 间同立构聚合物的结构表示为:



连接于链中连续单体单元的叔碳原子的甲基位于聚合物平面的交替侧。

在 NMR 命名法中, 该五单元组被描述为 ...rrrrr..., 其中各“r”表示“外消旋”二单元组, 即, 在该平面的交替侧的连续甲基。在链中的 r 二单元组的百分率决定了该聚合物的间同立构规整度。间同立构聚合物可以是结晶的, 并且可以类似于全同立构聚合物, 由于它们可能在二甲苯中不溶。该结晶度将间同立构和全同立构聚合物与无规立构聚合物区分开来。无规立构聚合物没有显示重复单元构型在聚合物链中的规则顺序。

### 间同立构聚合物的制备和组成

能够生产富含间同立构的聚丙烯的催化剂包括在 US 5,476,914, 6,184,326, 6,245,870, 5,373,059, 5,374,685 和 5,326,824 中所述的那些。

除了丙烯以外，富含间同立构的聚合物可以在基础聚合物内包括其它 $\alpha$ -烯烃，包括乙烯(C<sub>2</sub>)和 C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> 烯烃。 $\alpha$ -烯烃的实例包括 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，1-十五碳烯，1-十六碳烯，1-十七碳烯，1-十八碳烯，以及支化烯烃，包括 3-甲基-1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，和 4,4-二甲基-1-戊烯。

当存在时，其它 $\alpha$ -烯烃的量可以高于约 0.001wt%，以该聚合物的总重量为基准计。优选地，其它 $\alpha$ -烯烃的量 $\geq$ 约 0.1wt%，更优选 $\geq$ 约 1wt%。其它 $\alpha$ -烯烃还可以 $\leq$ 约 50wt%的量存在于基础聚合物中。优选地，其它 $\alpha$ -烯烃的量 $\leq$ 约 20wt%，更优选 $\leq$ 约 10wt%。

如本文所定义的富含间同立构的聚丙烯(srPP)聚合物包括至少约 50% [r]二单元组，优选至少约 55% [r]二单元组，更优选至少约 60% [r]二单元组，更优选至少约 65% [r]二单元组，更优选至少约 70% [r]二单元组，更优选至少约 75% [r]二单元组，还更优选至少约 80% [r]二单元组，还更优选至少约 85% [r]二单元组，还更优选至少约 90% [r]二单元组，进一步更优选至少约 95% [r]二单元组。

富含间同立构的聚丙烯还可以包括低于约 55% [r]二单元组，优选低于约 60% [r]二单元组，优选低于约 65% [r]二单元组，更优选低于约 70% [r]二单元组，更优选低于约 75% [r]二单元组，更优选低于约 80% [r]二单元组，还更优选低于约 85% [r]二单元组，还更优选低于约 90% [r]二单元组，还更优选低于约 92% [r]二单元组，更进一步优选低于约 99% [r]二单元组。

在一个优选实施方案中，富含间同立构的聚丙烯可以被定义为含有约 58-75% [r]二单元组的聚丙烯，并且没有或具有极低（例如低

于约 10%) 结晶度。

在一个优选实施方案中, 该共混物包括 POA 和官能化 srPP。优选地, srPP 以 1-99wt%, 优选 2-85wt%, 优选 3-50wt%, 更优选 4-40wt% 的量存在, 以该共混物的重量为基准计。

在另一个实施方案中, 制备官能化聚合物的母料。官能化组分与聚合物(比如 POA 或  $\alpha$ -烯烃的其它均聚物或共聚物)之间的优选混合比应使得母料中的可自由基聚合官能团单元, 优选不饱和羧酸单元以 0.001-50wt% 的量存在, 以该聚合物和官能化组分的总重量为基准计。在一个优选实施方案中, 在官能化组分(优选官能化丙烯均聚物或共聚物, 优选 srPP)中的官能团可以是  $\geq$  约 0.01wt%, 优选  $\geq$  约 0.1wt%, 优选  $\geq$  约 0.5wt%, 优选  $\geq$  约 1wt%, 优选  $\geq$  约 5wt%, 优选  $\geq$  约 10wt%, 优选  $\geq$  约 15wt%, 优选  $\geq$  约 20wt%,  $\geq$  约 30wt%, 优选  $\geq$  约 40wt%, 以官能化丙烯均聚物或共聚物的总重量为基准计。优选地, 官能化丙烯均聚物或共聚物, 优选 srPP 中的官能团是  $\leq$  约 45wt%, 优选  $\leq$  约 35wt%, 优选  $\leq$  约 25wt%, 优选  $\leq$  约 20wt%, 优选  $\leq$  约 15wt%, 优选  $\leq$  约 10wt%, 优选  $\leq$  约 5wt%, 优选  $\leq$  约 1wt%, 以官能化丙烯均聚物或共聚物的总重量为基准计。

在用于生产官能化丙烯均聚物或共聚物的方法中, 对混合方式无需特定限制, 因此, 原料可以采用亨舍尔(Henschel)混合机等均匀混合, 然后可以用挤出机等熔融、混合或模塑成粒料。还可以采用布拉本德(Brabender)混合机, 借此可以同时进行混合和熔融, 在熔融之后, 材料可以直接模塑成薄膜、片材等。

### 官能化丙烯共聚物

在另一个实施方案中, 官能化组分包括由具有弹性性能的丙烯共聚物衍生的一种或多种官能化聚丙烯共聚物。此类优选的官能化丙烯共聚物可以按照在 WO 02/36651 中的工序制备, 该文献引入本文供参考。同样, 在 WO 03/040202, WO 03/040095, WO 03/040201, WO 03/040233, WO 03/040442 中所述的聚合物可以如本文所述官能化,

并且用于实施本发明。另外，在 US 6,525,157 中所述的聚合物可以如本文所述官能化，并且可用于实施本发明。

所要官能化并在这里使用的优选丙烯共聚物包括通过在手性金属茂催化剂的存在下用活化剂和任选的清除剂聚合丙烯与 C<sub>2</sub> 或 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> α-烯烃，最优选聚合丙烯和乙烯所制备的那些。与丙烯一起使用的共聚单体可以是线性或支化的。优选的线性 α-烯烃包括乙烯 (C<sub>2</sub>) 和 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α-烯烃。优选的 α-烯烃的实例包括乙烯，1-丁烯，1-己烯和 1-辛烯，还更优选乙烯或 1-丁烯。优选的支化 α-烯烃包括 4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，和 3,5,5-三甲基-1-己烯。

所要官能化和在这里使用的优选丙烯共聚物包括按摩尔计具有大约 68 到大约 92%，更优选大约 75 到大约 91%，还更优选大约 78 到大约 88%，最优选大约 80 到大约 88% 的平均丙烯含量的丙烯共聚物。共聚物的剩余部分可以是如以上规定的一种或多种 α-烯烃和任选少量的一种或多种二烯烃单体。

优选地，聚丙烯共聚物包括大约 8 到 32mol%，更优选大约 9 到大约 25mol%，还更优选大约 12 到大约 22mol% 和最优选大约 13 到 20mol% 的作为共聚单体的乙烯。

手性金属茂催化剂的使用确保了丙烯残基的甲基大部分具有相同立构规整度。丙烯的间同立构和全同立构构型均是可能的，虽然全同立构聚合物是优选的。丙烯残基的立构规整度导致了聚合物的结晶度。对于本发明的聚合物，聚丙烯共聚物的低结晶度来源于通过如上所述引入 α-烯烃共聚单体获得的全同立构聚丙烯。所要官能化并在这里使用的优选丙烯共聚物包括半结晶丙烯共聚物，其优选具有：

1. 大约 0.5J/g 到大约 25J/g，更优选大约 1J/g 到大约 20J/g，和最优选大约 1 到大约 15J/g 的熔化热；和/或

2. 大约 0.25 到大约 15%，更优选大约 0.5 到大约 13%，最优选大约 0.5 到大约 11% 的结晶度（聚丙烯共聚物的结晶度按结晶度的百分率表示。聚丙烯的最高级的热能估计是 189J/g。也就是说，100% 结晶度等于 189J/g）；和/或



3. 单一宽熔点或熔化转变(聚丙烯共聚物的样品可以显示与主峰相邻的一个或多个次级熔融峰,然而对于本文来说,这些一起被认为是单一熔点或熔化转变);和/或

4. 大约 25 到大约 120°C, 或者 25 到大约 75°C, 优选大约 25 到大约 65°C, 更优选大约 30 到大约 60°C 的熔点(最高熔化转变峰被认为是熔点);和/或

5. 10,000 - 5,000,000g/mol, 优选 80,000 - 500,000g/mol 的在官能化之前的重均分子量;和/或

6. 1.5-40.0, 更优选大约 1.8-5, 最优选 1.8-3 的 MWD (Mw/Mn);和/或

7. 小于 100, 更优选小于 75, 还更优选小于 60, 最优选小于 30 的门尼粘度 ML (1+4) @ 125°C。

在另一个实施方案中,在官能化之前,优选的丙烯共聚物优选包括具有窄组成分布的无规可结晶共聚物。聚合物的分子间组成分布可以通过在溶剂比如饱和烃,例如己烷或庚烷中的热分馏来测定。以下描述了热分馏工序。所谓具有窄组成分布是指该聚合物的大约 75wt%,更优选 85wt%作为一个或两个相邻的可溶性级分被分离,其中聚合物的剩余部分是在紧接的前一个或后一个级分中。因此,在具有窄组成分布的共聚物中,这些级分各自可以具有不大于 20% (相对于彼此)和更优选 10% (相对于彼此)的聚丙烯共聚物的平均 wt% 乙烯含量的差别的组成 (wt% 乙烯含量)。

有规立构丙烯序列在优选的聚丙烯共聚物中的长度和分布与基本上无规的统计学共聚一致。众所周知,序列长度和分布与共聚竞聚率有关。所谓基本上无规,我们是指竞聚率的乘积一般 $\leq 2$ 的共聚物。在立构嵌段结构中,聚丙烯序列的平均长度大于具有类似组成的基本无规共聚物的平均长度。具有立构嵌段结构的现有技术聚合物具有与这些嵌段结构一致的聚丙烯序列的分布,而非无规的基本上统计学分布。聚合物的竞聚率和序列分布可以通过 $^{13}\text{C}$  NMR 测定,这在以下详细描述,其确定了乙烯残基与相邻丙烯残基的位置关系。为了生产具有所需无

规度和窄组成分布的可结晶共聚物，希望使用(1)单位点催化剂和(2)对于优选聚丙烯共聚物的基本上所有的聚合物链仅提供单一聚合环境的充分混合的连续流搅拌釜聚合反应器。

所要官能化并在这里使用的优选丙烯共聚物作为“第二聚合物组分(SPC)”详细描述在1999年5月13日提出的待审查US申请USSN 60/133,966和1999年6月29日提出的USSN 60/342,854中，以及更详细地作为“丙烯烯烃共聚物”描述在1999年7月1日提出的USSN 90/346,460中，为了US专利实施的目的，二者在本文全面引入供参考。

在另一个优选实施方案中，所要官能化的聚合物包括丙烯，一种或多种共聚单体(比如乙烯，具有4-8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃和苯乙烯类)和任选的一种或多种 $\alpha$ , $\omega$ -二烯烃。二烯烃的量优选不高于大约10wt%，更优选不高于大约5wt%。优选的二烯烃包括用于乙烯-丙烯橡胶的硫化的那些，优选乙叉基降冰片烯，乙烯基降冰片烯，二环戊二烯，和1,4-己二烯(可从DuPont Chemical购得)。

在另一个实施方案中，在官能化之前的聚丙烯共聚物可以是各个聚合物的共混物。此类共混物可以包括两种或多种聚丙烯-聚乙烯共聚物(如上所述)，两种或多种聚丙烯共聚物(如上所述)，或者此类聚乙烯共聚物和聚丙烯共聚物的至少一种，其中该聚合物共混物的组分的每一种单独地取得作为聚合物组分的资格。

在本发明的意义上，应该理解的是，在一个实施方案中，在单一共混物中可以使用一种以上的聚合物组分。以上描述了各种聚合物组分，在本实施方案中的聚合物组分的数目小于3，更优选2。在本发明的该实施方案中，聚合物组分的 $\alpha$ -烯烃含量不同，一种是7-13mol%烯烃，而另一种是14-22mol%烯烃。优选的烯烃是乙烯。据信，使用两种聚合物组分导致了共混物的拉伸-伸长率性能的有益改进。

在另一个实施方案中，所要官能化的聚合物包括无规共聚物(RCP)和/或抗冲共聚物(ICP)，还称为多相共聚物或嵌段共聚物。RCP通常通过在单一反应器工艺中将丙烯与其它单体比如乙烯、丁烯和更高

级 $\alpha$ -烯烃共聚来生产，最常用的一种是乙烯。这些共聚物的典型乙烯含量是 3-4mol%到 14-17mol%。在一个优选实施方案中，所要官能化并在这里使用的丙烯聚合物具有如下测定的全同立构指数和三单元组立构规整度：

### 三单元组立构规整度

术语“立构规整度”是指聚合物中的有规立构性 (stereogenicity)。例如，相邻单体的手性可以具有相同或相反的构型。术语“二单元组”用来表示两个邻接单体；三个相邻单体被称为三单元组。如果相邻单体的手性具有相同的相对构型，那么二单元组被称为全同立构；如果构型相反，它被称为间同立构。描述构型相互关系的另一种方式是将具有相同手性的相连的单体对称为内消旋 (m) 和相反构型的那些称为外消旋 (r)。

当三个相邻单体具有相同构型时，该三单元组的立构规整性是“mm”。如果在三单体序列中的两个相邻单体具有相同手性，并且不同于第三个单元的相对构型时，该三单元组具有“mr”立构规整度。

“a”三单元组具有的中间单体单元具有与任何一个相邻单体单元相反的构型。可以测定在聚合物中的各类三单元组的级分，且当乘以 100 时，表示在该聚合物中发现的类型的百分率。

如上所述，聚合物的竞聚率和序列分布可以通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定，其确定了乙烯残基与相邻丙烯残基的位置关系。三单元组立构规整度可以由丙烯共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱测定。 $^{13}\text{C}$  NMR 谱按下列方式测定。

为了测定  $^{13}\text{C}$  NMR 谱，将 250 - 350mg 的共聚物在 120 $^{\circ}\text{C}$  完全地溶解的在 NMR 样品管 (直径: 10mm) 内的氘化四氯化乙烷中。采用 90 $^{\circ}$  脉冲角和在各脉冲之间的至少 15 秒延迟，用全质子退耦进行该测量。

关于共振的化学位移的测定，在由头接尾键组成并且具有相同的相对手性的 5 个相连丙烯单元的序列中的第三单元的甲基被设定至 21.83ppm。其它碳共振的化学位移通过使用上述值作为参考来测定。与甲基碳区域 (17.0-23ppm) 有关的谱可以被分类为第一区域

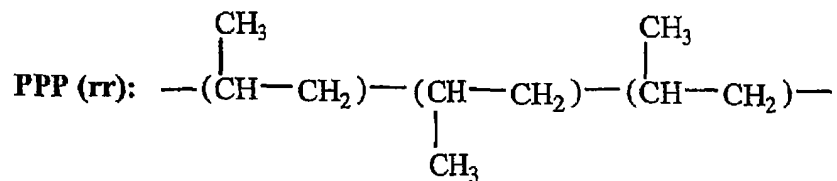
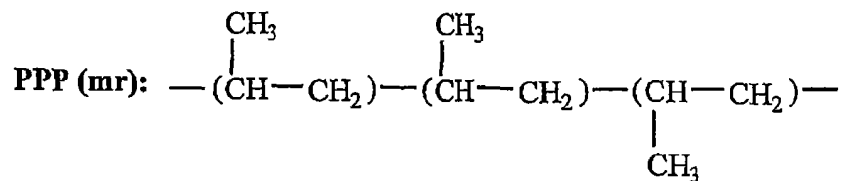
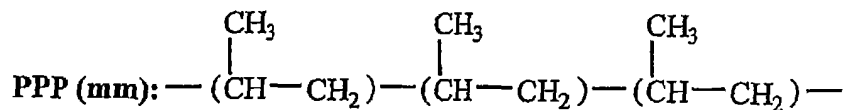
( 21.1-21.9ppm ) , 第二区域 ( 20.4-21.0ppm ) , 第三区域 ( 19.5-20.4ppm ) 和第四区域 ( 17.0-17.5ppm ) 。在谱中的各峰参考文献资源比如全面引入供参考的 “Polymer” 30(1989) 1350 或 “Macromolecules” , 17(1984) 1950 中的文章来指定。

在第一区域中, 在 PPP(mm) 三单元组中的中心甲基的信号被定位。

在第二区域中, 在 PPP(mr) 三单元组中的中心甲基和其相邻单元是丙烯单元和乙烯单元的丙烯单元的甲基的信号共振 (PPE-甲基)。

在第三区域中, 在 PPP(a) 中的中心甲基和其相邻单元是乙烯单元的丙烯单元的甲基的信号共振 (EPE-甲基)。

PPP(mm), PPP(mr) 和 PPP(a) 分别具有含头-尾键的以下三个丙烯单元链结构。这在以下费歇尔投影式中示出。



丙烯共聚物的三单元组立构规整度 (mm 级分) 可以由丙烯共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱和下式来测定:

$$\text{mm 级分} = \frac{\text{PPP (mm)}}{\text{PPP (mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}}$$

在以上计算式中使用的峰面积不是直接由  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中的三单元组区域计算。mr 和三单元组区域的强度需要从它们减去分别归因于 EPP 和 EPE 排序的面积。EPP 面积可以在从 30.8ppm 处的信号减去在 26 和 27.2ppm 之间的信号和在 30.1ppm 处的信号的总和的面积的一半之后

而由 30.8ppm 处的信号测定。归因于 EPE 的面积可以由在 33.2ppm 处的信号来测定。

除了由于存在 EPP 和 EPE 而对 mr 和 rr 区域所做的以上调节以外，在使用上式之前，还需要对这些区域做其它调节。这些调节需要计及由于非头-尾丙烯添加而存在的信号。mr 区域的面积可以通过减去在 34-36ppm 之间的面积的一半来调节，以及 rr 区域的面积可以通过减去存在于 33.7-44.0ppm 之间的强度来调节。因此，通过进行对 mr 和 rr 区域的以上调节，应用上式，可以确定 mm、mr 和 rr 三单元组的信号强度。

可用于本发明的优选丙烯-乙烯共聚物具有如由内消旋三单元组%衡量的独特丙烯立构规整度。如在 1998 年 7 月 1 日提交的 USSN 09/108,772 (全面引入本文供参考) 中详细地示出，对于任何给定的乙烯含量，共聚物具有较低的内消旋三单元组%，当与 US 专利 No. 5,504,172 中比较时。较低含量的内消旋三单元组%对应于相对低的结晶度，这表现为更好的弹性体性能比如高拉伸强度和断裂伸长率与兼有的极好的弹性回复。

在另一个实施方案中，所要官能化并在这里使用的优选聚烯烃包括在 WO 02/083753 中所述的那些。优选地，聚烯烃是包含 5-25wt% 乙烯衍生的单元和 95-75wt% 丙烯衍生的单元的共聚物，该共聚物具有：

- (a) 低于 90°C 的熔点；
- (b) 使得弹性  $\leq 0.935M+12$  的弹性与 500% 拉伸模量的相互关系，其中弹性按百分率计，M 是按 MPa 计的 500% 拉伸模量；和
- (c) 使得挠曲模量  $\leq 4.2e^{0.27M} + 50$  的挠曲模量与 500% 拉伸模量的相互关系，

其中挠曲模量按 MPa 计，M 是按 MPa 计的 500% 拉伸模量，这里拉伸模量和挠曲模量如在 WO 02/083753 中所述来测定。

官能化组分可以与不具有接枝组分、具有不同接枝组分或不同引入水平的类似接枝组分的 POA 和/或类似物混合或共混(例如，结合物，

掺混物等)，以获得具有特定终用途或工艺所需水平的粘合力的最终粘合剂组合物。

在一个实施方案中，除了丙烯共聚物以外，该官能化组分还可以包括不含接枝组分的 $\alpha$ -烯烃均聚物或共聚物。如果需要， $\alpha$ -烯烃均聚物可以具有各种分子量特性，可以是 $\alpha$ -烯烃本身的无规和/或嵌段共聚物。 $\alpha$ -烯烃的实例包括乙烯和除了丙烯以外的具有4-20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。这些 $\alpha$ -烯烃的均聚物和共聚物可以通过各种已知方法来生产，并且可以各种商品名市购。

在用于生产官能化组分和最终共混物的方法中，对混合方式没有特定限制，因此，可以采用亨舍尔混合机等均匀地混合原料，然后用挤出机等熔融、混合和模塑成粒料。还可以采用布拉本德混合机，借此同时进行混合和熔融，在熔融之后，该材料可以直接模塑为薄膜、片材等。因此，本文所述的共混物可以采用本领域已知的常规技术来形成，使得共混可以采用一个或多个静态混合机、在线混合机、弯管、孔板、挡板或它们的任何结合来完成。

在一个优选实施方案中，POA和官能化组分以大约1:1000到1000:1的POA与官能化组分的重量比合并。优选地，该重量比可以是大约1:100，大约1:50，大约1:20，大约1:10，大约1:5，大约1:4，大约1:3，大约1:2，或大约1:1。或者，该重量比可以是大约100:1，大约50:1，大约20:1，大约10:1，大约5:1，大约4:1，大约3:1或大约2:1。

### 配制料

如这里生产的包含组分1和2的掺混物的组合物可以直接用作粘合剂，或者可以与其它组分共混、混合和/或合并，从而形成粘合剂配制料。

增粘剂可以与本发明的组合物一起使用。适合的增粘剂的实例包括、但不限于脂族烃树脂，芳族改性脂族烃树脂，氢化聚环戊二烯树脂，聚环戊二烯树脂，松香，松香酯，木松香，木松香酯，妥尔油松

香，妥尔油松香酯，聚萜烯类，芳族改性聚萜烯类，萜烯酚醛树脂，芳族改性氢化聚环戊二烯树脂，氢化脂族树脂，氢化脂族芳族树脂，氢化萜烯类和改性萜烯类，氢化松香酸，和氢化松香酯。在一些实施方案中，增粘剂可以是氢化的。

在其它实施方案中，增粘剂可以是非极性的（非极性是指增粘剂基本上不含具有极性基团的单体。优选地，极性基团不存在，然而如果它们存在的话，它们优选不超过 5wt%，更优选不超过 2wt%，还更优选不超过 0.5wt%）。在一些实施方案中，增粘剂可以具有 80-150℃，优选 100-130℃的软化点（环球式，通过 ASTM E-28 测定）。在另一个实施方案中，树脂是液体，具有 10-70℃的环球式软化点。

如果存在于组合物，增粘剂可以占大约 1 到大约 80wt%，更优选 2 到 40wt%，还更优选 3 到 30wt%，以组合物的重量为基准计。

用作增粘剂或改性剂的优选烃树脂包括：

1、树脂比如 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 萜烯树脂，苯乙烯萜烯类， $\alpha$ -甲基苯乙烯萜烯树脂，C<sub>9</sub> 萜烯树脂，芳族改性 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>，芳族改性环状树脂，芳族改性二环戊二烯型树脂或它们的混合物。其它优选的树脂包括在 WO 91/07472，US 5,571,867，US 5,171,793 和 US 4,078,132 中所述的那些。典型地，这些树脂由含有一种或多种下列单体的组合物的阳离子聚合来获得：C<sub>5</sub> 二烯烃（比如 1,3-戊二烯，异戊二烯等）；C<sub>5</sub> 烯烃（比如 2-甲基丁烯类，环戊烯等）；C<sub>6</sub> 烯烃（比如己烯），C<sub>9</sub> 乙烯基芳族化合物（比如苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，茚，甲基茚等）；环状化合物（比如二环戊二烯，甲基二环戊二烯等）；和/或萜烯类（比如柠檬烯，萜烯，崖柏酮等）。

2、通过二环戊二烯的热聚合，和/或环戊二烯和/或甲基环戊二烯的二聚体或低聚物，任选与乙烯基芳族化合物（比如苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，茚，甲基茚等）的热聚合所获得的树脂。

如果需要，可以对在聚合和分离未反应的原料之后获得的树脂进行氢化。优选的树脂的实例包括在 US 4,078,132；WO 91/07472；US 4,994,516；EP 0 046 344A；EP 0 082 726A；和 US 5,171,793 中所

述的那些。

### 交联剂

在另一个实施方案中，包含本发明的聚合物产物的粘合剂组合物可以进一步包括交联剂。优选的交联剂包括具有能够与酸或酸酐基团反应的官能团的那些。优选的交联剂包括醇，多元醇，胺，二胺和/或三胺。可用于本发明的交联剂的具体例子包括多胺比如乙二胺，二亚乙基三胺，六亚甲基二胺，二乙基氨基丙基胺，和/或薄荷烷二胺。

在另一个实施方案中，本发明的组合物包括一种或多种苯酚类抗氧化剂。苯酚类抗氧化剂的优选例子包括取代苯酚比如2,6-二叔丁基苯酚，其中在2和/或6位上的氢原子被烷基残基取代。苯酚类抗氧化剂的典型例子包括2,6-二叔丁基对甲酚，2,4,6-三叔丁基苯酚，维生素E，2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯，2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苄基)，2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)，2,2'-亚甲基-双(6-环己基-4-甲基苯酚)，1,6-己二醇-双([3-(3,5-二叔丁基[4-羟基苄基])])丙酸酯和季戊四醇基-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)]丙酸酯。

这些添加剂各自的添加量应使得添加剂与官能化丙烯均聚物或共聚物的重量比优选是1/100到1/100000，或者1/1000到1/100,000，更优选1/500到1/10000。

除了上述稳定剂以外，在上述组合物中可以添加中和剂，比如硬脂酸钙，氢氧化镁，氢氧化铝或水滑石，以及成核剂比如苯甲酸的盐，2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苄基)磷酸钠和苄基山梨醇等。

### 添加剂

在另一个实施方案中，本发明的粘合剂组合物进一步包括本领域已知的典型添加剂比如填料，抗氧化剂，助剂，粘合力促进剂，油类和/或增塑剂。优选的填料包括二氧化钛，碳酸钙，硫酸钡，硅石，二氧化硅，炭黑，砂，玻璃珠粒，矿质集料，滑石，粘土等。优选的抗



氧化剂包括苯酚类抗氧化剂，比如 Irganox 1010, Irganox 1076, 二者均出自 Ciba-Geigy。优选的油类包括石蜡油或环烷油，比如出自法国巴黎的 ExxonMobil Chemical France, S.A. 的 Primol 352 或 Primol 876。优选的增塑剂包括聚丁烯类，比如出自先前的德克萨斯州休斯顿的 ExxonMobil Chemical Company 的 Parapol 950 和 Parapol 1300。其它优选的添加剂包括粘连剂 (block)，抗粘连剂 (antiblock)，颜料，加工助剂，UV 稳定剂，中和剂，润滑剂，表面活性剂和/或成核剂。优选的添加剂包括二氧化硅，二氧化钛，聚二甲基硅氧烷，滑石，染料，蜡，硬脂酸钙，炭黑，低分子量树脂和玻璃珠粒。优选的粘合力促进剂包括极性酸，聚氨基酰胺（比如出自 Henkel 的 Versamid 115, 125, 140），脲烷（比如异氰酸酯/羟基终端的聚酯体系，例如粘结剂 TN/Mondur Cb-75 (Miles, Inc.)），偶联剂（比如硅烷酯（出自 Dow Corning 的 Z-6020）），钛酸酯（比如出自 Kenrich 的 Kr-44），反应性丙烯酸酯单体（比如出自 Sartomer 的 sarbox SB-600），金属酸盐（比如出自 Sartomer 的 Saret 633），聚苯醚，氧化聚烯烃，酸改性的聚烯烃，和酸酐改性的聚烯烃。

在另一个实施方案中，粘合剂组合物可以与低于 3wt% 抗氧化剂，低于 3wt% 流动改进剂，低于 10wt% 蜡和/或低于 3wt% 结晶助剂合并。

可以与如本文公开的粘合剂组合物合并的其它任选组分包括增塑剂，和/或其它添加剂比如油类，表面活性剂，填料，色母料等。优选的增塑剂包括矿物油，聚丁烯类，邻苯二甲酸酯等。尤其优选的增塑剂包括邻苯二甲酸酯比如邻苯二甲酸二异十一烷基酯 (DIUP)，邻苯二甲酸二异壬基酯 (DINP)，邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 和/或类似物。尤其优选的油包括脂族环烷油。

可以与本发明的聚合物产物结合的其它任选组分是低分子量产物比如蜡，油或低 Mn 聚合物，（低意味着低于 5000，优选低于 4000，更优选低于 3000，还更优选低于 2500 的 Mn）。优选的蜡包括极性或非极性蜡，聚丙烯蜡，聚乙烯蜡，和蜡改性剂。优选的蜡包括 ESCOMER™ 101。优选的油包括脂族环烷油，白油或类似物。优选的低 Mn 聚合物

包括低级 $\alpha$ -烯烃比如丙烯，丁烯，戊烯，己烯等的聚合物。尤其优选的聚合物包括具有低于 1000 的 Mn 的聚丁烯。此类聚合物的实例以 PARAPOL™ 950 的商品名从 ExxonMobil Chemical Company 购得。PARAPOL™ 950 是具有 950 的 Mn 和 220cSt 的运动粘度 (100℃) (通过 ASTM D 445 测定) 的液体聚丁烯聚合物。在一些实施方案中，极性和非极性蜡在同一组合物中一起使用。

在一些实施方案中，然而，蜡可以不需要，并且以低于 5wt%，优选低于 3wt%，更优选低于 1wt%，更优选低于 0.5wt% 的量存在，以组合物的重量为基准计。

在另一个实施方案中，本发明的组合物可以具有低于 30wt%，优选低于 25wt%，优选低于 20wt%，优选低于 15wt%，优选低于 10wt%，优选低于 5wt% 的上述添加剂的任何结合物的总和，以组分 1 和组分 2 和添加剂的总重量为基准计。

在另一个实施方案中，本发明的组合物可以与弹性体共混 (优选的弹性体包括所有天然和合成橡胶，包括在 ASTM D 1566 中定义的那些)。在一个优选实施方案中，弹性体可以与本发明的组合物一起共混，以形成橡胶增韧的组合物。在一个特别优选的实施方案中，橡胶增韧的组合物是双相 (或多相) 体系，其中该橡胶是非连续相和本发明组合物形成了连续相。优选的弹性体的实例包括以下的一种或多种：乙烯-丙烯橡胶，乙烯-丙烯-二烯烃单体橡胶，氯丁二烯橡胶，苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (包括 SI, SIB, SB, SBS, SIBS, SEBS, SEPS 等，S 是苯乙烯，I 是异戊二烯，B 是丁二烯，EB 是乙烯丁烯，EP 是乙烯丙烯)，丁基橡胶，卤化丁基橡胶，异丁烯和对烷基苯乙烯的共聚物，异丁烯和对烷基苯乙烯的卤化共聚物。该共混物可以与增粘剂和/或如上所述的其它添加剂合并。

在另一个实施方案中，粘合剂组合物可以与抗冲共聚物共混。抗冲共聚物被定义为全同立构 PP 和弹性体比如乙烯-丙烯橡胶的共混物。在一个优选实施方案中，该共混物是双相 (或多相) 体系，其中抗冲共聚物是非连续相，而如上所述的组分 1 和组分 2 的结合物是连

续相。

在另一个实施方案中，由本发明生产的聚合物可以与酯聚合物共混。在一个优选实施方案中，该共混物是双相（或多相）体系，其中聚酯是非连续相，该组合物是连续相。

本发明的组合物或其配制料然后可以直接施涂于基材，或者可以喷涂于其上。该组合物可以在施涂之前或过程中熔融，或者加热到半固体状态。喷雾被定义为包括雾化，比如产生均匀的点图形、螺旋状喷雾，比如 Nordson 控制纤维化 (Controlled fiberization)，或者摆动拉伸长丝，象可以在 ITW Dynafiber/Omega 头或出自 Nordson 的 Summit 技术中进行的那样。本发明的组合物还可以熔喷。熔喷技术被定义为包括在 US 专利 5,145,689 中所述的方法或者其中采用空气流来打碎挤出物的长丝和然后用来将断裂的长丝沉积在基材上的任何方法。一般，熔喷技术是使用空气拉长热熔型粘合剂纤维并将它们输送到基材上用于粘结的工艺。纤维尺寸可以容易地通过改变熔体与空气比而控制到 20-200 微米。由于粘合剂熔喷施涂器的固有稳定性，产生了很少，优选无杂散纤维。在 UV 光线下，该粘结呈现为规则、平滑、延伸的点图形。雾化是采用空气将热熔型粘合剂雾化为极小的点并将它们输送到基材以便粘结的工艺。

优选的不饱和酸或酸酐包括含有至少一个双键和至少一个羰基的任何不饱和有机化合物。代表性酸包括羧酸，酸酐，酯和它们的盐，包括金属盐和非金属盐。优选地，该有机化合物含有与羰基 ( $-C=O$ ) 共轭的烯属不饱和键。实例包括马来酸，富马酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸， $\alpha$ -甲基巴豆酸，和肉桂酸以及它们的酸酐，酯和盐衍生物。尤其优选的官能团包括马来酸和马来酸酐。马来酸酐是特别优选的。不饱和酸或酸酐优选以大约 0.1wt% 到大约 10wt%，优选大约 0.5 到大约 7wt%，还更优选大约 1 到大约 4wt% 的量存在，以该聚合物和不饱和酸或酸酐的重量为基准计。在一个优选实施方案中，不饱和酸或酸酐包括羧酸或其衍生物，选自不饱和羧酸，从酯、酰亚胺、酰胺、酸酐和环状酸酐中选择的不饱和羧酸衍生物，或它们的混合物。

### 增粘剂

在一个优选实施方案中，本发明的粘合剂进一步包括增粘剂，优选以基于共混物的重量的大约 1 到大约 80wt% 的量存在，更优选基于粘合剂重量的 2 到 40wt%，还更优选 3 到 30wt% 的量存在。

适用于本发明的增粘剂的实例包括、但不限于脂族烃树脂，芳族改性脂族烃树脂，氢化聚环戊二烯树脂，聚环戊二烯树脂，松香，松香酯，木松香，木松香酯，妥尔油松香，妥尔油松香酯，聚萜烯类，芳族改性聚萜烯类，萜烯酚醛树脂，芳族改性氢化聚环戊二烯树脂，氢化脂族树脂，氢化脂族芳族树脂，氢化萜烯类和改性萜烯类，氢化松香酸，和氢化松香酯。在一些实施方案中，增粘剂可以是氢化的。

在一个实施方案中，增粘剂可以是非极性的（非极性是指增粘剂基本上不含具有极性基团的单体。优选地，极性基团不存在，然而如果它们存在的话，它们优选不超过 5wt%，更优选不超过 2wt%，还更优选不超过 0.5wt%）。在一些实施方案中，增粘剂可以具有 80-150°C，优选 100-130°C 的软化点（环球式，通过 ASTM E-28 测定）。在另一个实施方案中，树脂是液体，具有 10-70°C 的环球式软化点。

用作增粘剂的优选烃树脂包括：

1、树脂比如 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> 萜烯树脂，苯乙烯萜烯类， $\alpha$ -甲基苯乙烯萜烯树脂，C<sub>9</sub> 萜烯树脂，芳族改性 C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>，芳族改性环状树脂，芳族改性二环戊二烯型树脂或它们的混合物。其它优选的树脂包括在 WO 91/07472，US 5,571,867，US 5,171,793 和 US 4,078,132 中所述的那些。典型地，这些树脂由含有一种或多种下列单体的组合物的阳离子聚合来获得：C<sub>5</sub> 二烯烃（比如 1,3-戊二烯，异戊二烯等）；C<sub>5</sub> 烯烃（比如 2-甲基丁烯类，环戊烯等）；C<sub>6</sub> 烯烃（比如己烯），C<sub>9</sub> 乙烯基芳族化合物（比如苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，茚，甲基茚等）；环状化合物（比如二环戊二烯，甲基二环戊二烯等）；和/或萜烯类（比如柠檬烯，萜烯等）。

2、通过二环戊二烯的热聚合，和/或环戊二烯和/或甲基环戊二烯

的二聚体或低聚物，任选与乙烯基芳族化合物（比如苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，茚，甲基茚）的热聚合所获得的树脂。

如果需要，可以对在聚合和分离未反应的原料之后获得的树脂（增粘剂）进行氢化。优选的树脂的实例包括在 US 4,078,132；WO 91/07472；US 4,994,516；EP 0 046 344A；EP 0 082 726A；和 US 5,171,793 中所述的那些。

### 粘合剂共混物

这里制备的粘合剂共混物可以通过本领域已知的任何常规共混方式来制备。

在另一个实施方案中，粘合剂组合物进一步包括交联剂。优选的交联剂包括具有能够与酸或酸酐基团反应的官能团的那些。优选的交联剂包括醇，多元醇，胺，二胺和/或三胺。可用于本发明的交联剂的实例包括多胺比如乙二胺，二亚乙基三胺，六亚甲基二胺，二乙基氨基丙基胺，和/或薄荷烷二胺。

在另一个实施方案中，粘合剂组合物进一步包括本领域已知的典型添加剂比如填料，抗氧化剂，助剂，粘合力促进剂，油类，增塑剂，粘连剂(block)，抗粘连剂(antiblock)，颜料，染料，加工助剂，UV 稳定剂，中和剂，润滑剂，表面活性剂，成核剂，增效剂，聚合物添加剂，消泡剂，防腐剂，增稠剂，流变改性剂，湿润剂，填料和/或水。

优选的填料包括二氧化钛，碳酸钙，硫酸钡，硅石，二氧化硅，炭黑，砂，玻璃珠粒，矿质集料，滑石，粘土等。

优选的抗氧化剂包括苯酚类抗氧化剂，比如 Irganox 1010，Irganox 1076，二者均出自 Ciba-Geigy。尤其优选的抗氧化剂包括选自硫酯，磷酸酯，位阻酚，四(亚甲基 3-(3',5'-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)甲烷，2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)，1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷，1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-叔丁基-4-羟基苄基)苯，二月桂基硫代二丙酸酯，季戊四醇四( $\beta$ -月桂基硫代丙酸酯)，烷芳基二-和多磷酸酯，硫代亚磷酸酯，和它们的结合物

或衍生物。尤其优选的增塑剂包括邻苯二甲酸二异十一烷基酯(DIUP), 邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP), 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 它们的结合物或它们的衍生物。

优选的油类包括石蜡油或环烷油, 比如出自法国巴黎的 ExxonMobil Chemical France, S.A. 的 Primol 352 或 Primol 876。优选的油类还包括脂族环烷油, 白油等。

优选的增塑剂包括聚丁烯类, 比如出自先前的德克萨斯州休斯顿的 ExxonMobil Chemical Company 的 Parapol 950 和 Parapol 1300。尤其优选的增塑剂包括邻苯二甲酸酯比如邻苯二甲酸二异十一烷基酯(DIUP), 邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP), 邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 等。尤其优选的油包括脂族环烷油。

优选的粘合力促进剂包括极性酸, 聚氨基酰胺(比如出自 Henkel 的 Versamid 115, 125, 140), 脲烷(比如异氰酸酯/羟基终端的聚酯体系, 例如粘结剂 TN/Mondur Cb-75(Miles, Inc.)), 偶联剂(比如硅烷酯(出自 Dow Corning 的 Z-6020)), 钛酸酯(比如出自 Kenrich 的 Kr-44), 反应性丙烯酸酯单体(比如出自 Sartomer 的 sarbox SB-600), 金属酸盐(比如出自 Sartomer 的 Saret 633), 聚苯醚, 氧化聚烯烃, 酸改性的聚烯烃, 和酸酐改性的聚烯烃。

在一个实施方案中, 粘合剂组合物包括低于 3wt% 抗氧化剂, 低于 3wt% 流动改进剂, 低于 10wt% 蜡和/或低于 3wt% 结晶助剂。

在另一个实施方案中, 粘合剂组合物包括低分子量产物比如蜡, 油或低 Mn 聚合物, (低意味着低于 5000, 优选低于 4000, 更优选低于 3000, 还更优选低于 2500 的 Mn)。优选的蜡包括极性或非极性蜡, 聚丙烯蜡, 聚乙烯蜡, 和蜡改性剂。优选的蜡包括 ESCOMER™ 101。尤其优选的蜡选自: 极性蜡, 非极性蜡, 费-托蜡, 氧化费-托蜡, 羟基硬脂酰胺蜡, 官能化蜡, 聚丙烯蜡, 聚乙烯蜡, 蜡改性剂, 无定形蜡, 巴西棕榈蜡, 蓖麻油蜡, 微晶蜡, 蜂蜡, 巴西棕榈蜡, 蓖麻蜡, 鲸蜡, 植物蜡, 小烛树蜡, 日本蜡, 小冠巴西棕榈蜡, 花旗松树皮蜡, 米糠蜡, 西蒙得木蜡, 蜡果杨梅脂, 褐煤蜡, 泥煤蜡, 地蜡, 提纯地蜡, 石油

蜡，石蜡，聚乙烯蜡，化学改性烃蜡，取代酰胺蜡，和它们的结合物和衍生物。

优选的低 Mn 聚合物包括低级 $\alpha$ -烯烃比如丙烯，丁烯，戊烯，己烯等的聚合物。尤其优选的聚合物包括具有低于 1000 的 Mn 的聚丁烯。此类聚合物的实例以 PARAPOL™ 950 的商品名从 ExxonMobil Chemical Company 购得。PARAPOL™ 950 是具有 950 的 Mn 和 220cSt 的运动粘度 (100℃) (通过 ASTM D 445 测定) 的液体聚丁烯聚合物。在一些实施方案中，极性和非极性蜡在同一组合物中一起使用。

在一些实施方案中，然而，蜡可以不需要，并且以低于 5wt%，优选低于 3wt%，更优选低于 1wt%，更优选低于 0.5wt% 的量存在，以组合物的重量为基准计。

在另一个实施方案中，本发明的聚合物可以具有低于 30wt%，优选低于 25wt%，优选低于 20wt%，优选低于 15wt%，优选低于 10wt%，优选低于 5wt% 的上述添加剂的任何结合物的总和，以聚合物和添加剂的总重量为基准计。

在另一个实施方案中，本发明的粘合剂组合物可以与弹性体共混 (优选的弹性体包括所有天然和合成橡胶，包括在 ASTM D 1566 中定义的那些)。优选的弹性体的实例包括以下的一种或多种：乙烯-丙烯橡胶，乙烯-丙烯-二烯烃单体橡胶，氯丁二烯橡胶，苯乙烯嵌段共聚物橡胶 (包括 SI, SIB, SB, SBS, SIBS, SEBS, SEPS 等，S 是苯乙烯，I 是异戊二烯，B 是丁二烯，EB 是乙烯丁烯，EP 是乙烯丙烯)，丁基橡胶，卤化丁基橡胶，异丁烯和对烷基苯乙烯的共聚物，异丁烯和对烷基苯乙烯的卤化共聚物。该共混物可以与增粘剂和/或如上所述的其它添加剂合并。

在另一个实施方案中，由本发明生产的粘合剂组合物可以与抗冲共聚物共混。抗冲共聚物被定义为全同立构 PP 和弹性体比如乙烯-丙烯橡胶的共混物。在一个优选实施方案中，该共混物是双相 (或多相) 体系，其中抗冲共聚物是非连续相和该聚合物是连续相。

在另一个实施方案中，由本发明生产的粘合剂组合物可以与酯聚

合物共混。在一个优选实施方案中，该共混物是双相（或多相）体系，其中聚酯是非连续相和该聚合物是连续相。

在一个优选实施方案中，将粘合剂组合物与金属茂聚乙烯 (mPE) 或金属茂聚丙烯 (mPP) 合并。mPE 和 mPP 均聚物或共聚物一般使用单或双环戊二烯基过渡金属催化剂与铝氧烷和/或非配位阴离子的活化剂的结合物在溶液、淤浆、高压或气相中来生产。该催化剂和活化剂可以是负载或非负载的，且环戊二烯基环可以是取代或未取代的。用此类催化剂/活化剂结合物生产的几种工业产品可以从德克萨斯州 Baytown 的 ExxonMobil Chemical Company 以 EXCEED™, ACHIEVE™ 和 EXACT™ 的商品名市购。关于生产此类 mPE 均聚物和共聚物的方法和催化剂/活化剂的更多信息，参见 WO 94/26816; WO 94/03506; EPA 277, 003; EPA 277, 004; US 专利 No. 5, 153, 157; US 专利 No. 5, 198, 401; US 专利 No. 5, 240, 894; US 专利 No. 5, 017, 714; CA 1, 268, 753; US 专利 No. 5, 324, 800; EPA 129, 368; US 专利 No. 5, 264, 405; EPA 520, 732; WO 92 00333; US 专利 No. 5, 096, 867; US 专利 No. 5, 057, 475; EPA 426, 637; EPA 573 403; EPA 520 732; EPA 495 375; EPA 495 375; EPA 500 944; EPA 570 982; WO 91/09882; WO 94/03506 和 US 专利 No. 5, 055, 438。

在另一个实施方案中，该粘合剂组合物与均聚物和/或共聚物共混，包括、但不限于均聚丙烯，与至多 50wt% 的乙烯或 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> α-烯烃共聚的丙烯，全同立构聚丙烯，高度全同立构聚丙烯，间同立构聚丙烯，丙烯和乙烯和/或丁烯和/或己烯的无规共聚物，聚丁烯，乙烯-乙酸乙烯酯，低密度聚乙烯（密度 0.915 到低于 0.935g/cm<sup>3</sup>），线性低密度聚乙烯，超低密度聚乙烯（密度 0.86 到低于 0.90g/cm<sup>3</sup>），极低密度聚乙烯（密度 0.90 到低于 0.915g/cm<sup>3</sup>），中密度聚乙烯（密度 0.935 到低于 0.945g/cm<sup>3</sup>），高密度聚乙烯（密度 0.945 到 0.98g/cm<sup>3</sup>），乙烯-乙酸乙烯酯，乙烯-丙烯酸甲酯，丙烯酸的共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，或通过高压自由基方法可聚合的任何其它聚合物，聚氯乙稀，聚 1-丁烯，全同立构聚丁烯，ABS 树脂，弹性体比如乙烯-丙烯橡胶



(EPR), 硫化 EPR, EPDM, 嵌段共聚物弹性体比如 SBS, 尼龙(聚酰胺), 聚碳酸酯, PET 树脂, 交联聚乙烯, 乙烯和乙烯醇的共聚物(EVOH), 芳族单体的聚合物比如聚苯乙烯, 聚-1 酯, 具有  $0.94-0.98\text{g/cm}^3$  的密度的高分子量聚乙烯, 具有  $0.94-0.98\text{g/cm}^3$  的密度的低分子量聚乙烯, 一般接枝共聚物, 聚丙烯腈均聚物或共聚物, 热塑性聚酰胺, 聚缩醛, 聚偏二氟乙烯和其它氟化弹性体, 聚乙二醇和聚异丁烯。

在一个优选实施方案中, 本发明的粘合剂组合物以 10-99wt%, 优选 20-95wt%, 还更优选至少 30-90wt%, 还更优选至少 40-90wt%, 还更优选至少 50-90wt%, 还更优选至少 60-90wt%, 还更优选至少 70-90wt% 的量存在于共混物(粘合剂组合物和一种或多种聚合物的共混物)中, 以共混物中的粘合剂组合物和聚合物的重量为基准计。

#### 粘合剂组合物的性能

当将该粘合剂施涂于 56 磅原始高性能纸板原料(购自 Inland Paper, Rome Georgia)时, 这里制备的粘合剂组合物优选显示了优选至少 5%, 更优选至少 10%, 更优选至少 20%, 更优选至少 30%, 更优选至少 40%, 更优选至少 50%, 更优选至少 60%, 更优选至少 70%, 更优选至少 80%, 更优选至少 90%, 更优选 100% 的底层纤维撕裂( $-10^\circ\text{C}$ )。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂具有在  $190^\circ\text{C}$  下  $\leq 90,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 80,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 70,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 60,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 50,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 40,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 30,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 20,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 10,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 8,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 5,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 4,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 3,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 1,500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $250-6000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $500-5500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $500-3000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $500-1500\text{mPa}\cdot\text{sec}$  的粘度(还称为布氏粘度或熔体粘度)(在  $190^\circ\text{C}$  下根据 ASTM D3236 测定; ASTM = 美国材料试验协会), 和/或在  $160^\circ\text{C}$  下  $\leq 8000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 7000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 6000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 5000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或  $\leq 4000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ ,

或 $\leq 3000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $\leq 1500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $250 - 6000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $500 - 5500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $500 - 3,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 或 $500 - 1500\text{mPa}\cdot\text{sec}$ 的粘度(在 $160^\circ\text{C}$ 下根据 ASTM D3236 测定)。在其它实施方案中, 粘度在 $190^\circ\text{C}$ 下 $\leq 200,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ , 取决于应用。在其它实施方案中, 粘度取决于应用 $\leq 50,000\text{mPa}\cdot\text{sec}$ 。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂组合物具有 $\leq 70\text{J/g}$ , 或 $\leq 60\text{J/g}$ , 或 $\leq 50\text{J/g}$ , 或 $\leq 40\text{J/g}$ , 或 $\leq 30\text{J/g}$ , 或 $\leq 20\text{J/g}$ 和大于 0, 或者大于 $1\text{J/g}$ , 或大于 $10\text{J/g}$ , 或 $20 - 50\text{J/g}$ 的熔化热。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂组合物还具有 $\leq 95$ ,  $\leq 70$ , 或 $\leq 60$ , 或 $\leq 50$ , 或 $\leq 40$ , 或 $\leq 30$ , 或 $\leq 20$ 的肖氏 A 硬度(通过 ASTM 2240 测定)。在其它实施方案中, 肖氏 A 硬度是 $\geq 5$ ,  $\geq 10$ , 或 $\geq 15$ 。在某些应用比如包装中, 肖氏 A 硬度优选是 $50 - 85$ 。在另一个实施方案中, 该聚合物具有 $20 - 90$ 的肖氏 A 硬度。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂组合物具有 $\leq 200^\circ\text{C}$ , 或 $40 - 150^\circ\text{C}$ , 或 $60 - 130^\circ\text{C}$ , 或 $65 - 110^\circ\text{C}$ , 或 $70 - 80^\circ\text{C}$ 的剪切粘合破坏温度(SAFT-通过 ASTM 4498 测定)。在某些实施方案中,  $130 - 140^\circ\text{C}$ 的 SAFT 是优选的。在其它实施方案中,  $100 - 130^\circ\text{C}$ 的 SAFT 是优选的。在其它实施方案中,  $110 - 140^\circ\text{C}$ 的 SAFT 是优选的。

在另一个实施方案中, 该粘合剂组合物还具有 $1 - 10,000$ 牛顿, 或 $3 - 4000$ 牛顿, 或 $5 - 3000$ 牛顿, 或 $10 - 2000$ 牛顿, 或 $15 - 1000$ 牛顿的在牛皮纸上的点 T 形剥离。点 T 形剥离根据 ASTM D1876 如下所述来测定。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂组合物具有几天到 1 秒, 或 $\leq 60$ 秒, 或 $\leq 30$ 秒, 或 $\leq 20$ 秒, 或 $\leq 15$ 秒, 或 $\leq 10$ 秒, 或 $\leq 5$ 秒, 或 $\leq 4$ 秒, 或 $\leq 3$ 秒, 或 $\leq 2$ 秒, 或 $\leq 1$ 秒的固化时间。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂组合物具有 $20 - 1000\%$ , 或者 $50 - 1000\%$ , 优选 $80 - 200\%$ 的断裂应变(在 $25^\circ\text{C}$ 下通过 ASTM D-1708 测定)。在一些其它实施方案中, 断裂应变是 $100 - 500\%$ 。

在另一个实施方案中, 这里制备的粘合剂组合物具有 $\geq 0.5\text{MPa}$ ,

或者 $\geq 0.75\text{MPa}$ ，或者 $\geq 1.0\text{MPa}$ ，或者 $\geq 1.5\text{MPa}$ ，或者 $\geq 2.0\text{MPa}$ ，或者 $\geq 2.5\text{MPa}$ ，或者 $\geq 3.0\text{MPa}$ ，或者 $\geq 3.5\text{MPa}$ 的断裂拉伸强度（在 $25^\circ\text{C}$ 下通过 ASTM D-1708 测定）。

在另一个实施方案中，这里制备的粘合剂组合物具有 $\leq 200^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 180^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 160^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 120^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 100^\circ\text{C}$ 的浊点。同样，POA 为其一部分的任何组合物优选具有 $\leq 200^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 180^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 160^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 120^\circ\text{C}$ ，优选 $\leq 100^\circ\text{C}$ 的浊点。

在另一个实施方案中，这里制备的粘合剂组合物具有 $\geq 0.05\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 1\text{ lb/min}$ ，优选 $\geq 5\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 10\text{ lb/in}$ 的在 $25^\circ\text{C}$ 和 $5\text{cm/min}$ 的分离速度下的在 MYLAR（聚酯薄膜）上的剥离强度。

在另一个实施方案中，这里制备的粘合剂组合物具有 $\geq 0.05\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 1\text{ lb/min}$ ，优选 $\geq 5\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 10\text{ lb/in}$ 的在 $25^\circ\text{C}$ 和 $5\text{cm/min}$ 的分离速度下的在聚丙烯上的剥离强度。

在另一个实施方案中，这里制备的粘合剂组合物具有 $\geq 0.05\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 1\text{ lb/min}$ ，优选 $\geq 5\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 10\text{ lb/in}$ 的在 $-10^\circ\text{C}$ 和 $5\text{cm/min}$ 的分离速度下的在聚丙烯上的剥离强度。

在另一个实施方案中，这里制备的粘合剂组合物具有 $\geq 0.05\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 1\text{ lb/min}$ ，优选 $\geq 5\text{ lb/in}$ ，优选 $\geq 10\text{ lb/in}$ 的在 $-18^\circ\text{C}$ 和 $5\text{cm/min}$ 的分离速度下的在丙烯酸涂布的冷冻纸 (freezer paper) 上的剥离强度。

在另一个实施方案中，这里制备的粘合剂比没有官能化组分的相同粘合剂高至少 100%（优选高 150%，更优选高 200%，更优选高 250%，更优选高 300%，更优选高 350%，更优选高 400%，更优选高 500%，更优选高 600%）的挠曲（按毫米衡量），通过以下三点弯曲工序测定。

将粘合剂“结构”置于相隔 33mm 的直径 5mm 的 2 个平行的圆柱形棒的顶部。该“结构”的长轴与棒的方向垂直。温度在“T” $^\circ\text{C}$ 下平衡。将第三根棒下降到该“结构”的中心，以使它向下挠曲。该挠曲被测量至该“结构”的断点或者记录为该装置的最大挠曲。定义：“结

构”被定义为 50mm 长，6mm 宽和 400 - 600 微米厚的长方形结构。“T”被选择来最佳地代表粘合剂的操作条件。在该情况下，-10 和 -18℃ 的温度是典型值。

“结构”制备：

希望以尽可能接近用于制备粘合体 (adhesive bond) 的方法制备该“结构”。在该情况下，在 180℃ 的温度下将粘合剂施涂于防粘纸上。在防粘纸上涂布的坚固结构施加于粘合剂的上部，以便使之夹在两块防粘纸之间。它立即用 1kg PSA 辊辊压，从而压制该粘合体 (bond)。当该粘合体被冷却时，在两块防粘纸之间除去粘合剂，小心地切割成所需尺寸。

对于本发明及其权利要求书来说，采用以下测试，除非另有规定。

拉伸强度、断裂拉伸强度和断裂伸长率通过 ASTM D 1708 测定。断裂伸长率还被称为断裂应变或伸长率。

剥离强度 - ASTM D-1876 (还称为在 180 度剥离角下的剥离粘着力，180 度剥离强度，180 度剥离附着力，T 形剥离强度，T-剥离)。

动态储能模量 (还称为储能模量) 是  $G'$ 。

抗蠕变性 ASTM D-2293

滚球粘着性 PSTC 6

热剪切强度通过从涂有聚合物或粘合剂配制料的 MYLAR 聚酯薄膜的 25mm 宽长条下悬 1000 克砝码来测定，该聚酯薄膜粘附于不锈钢板，具有 12.5mm × 25mm 的接触面积。将样品放入 40℃ 的通风烘箱内。记录时间，直到发生应力破坏。

探针粘着性 (还称为 Polyken 探针粘着性) ASTM D 2979

保持力 - PSTC 7，还称为剪切附着力或剪切强度。

密度 - ASTM D792 (25℃)。

加德纳颜色 ASTM D 1544-68。

SAFT 还被称为耐热性。

在 100% 伸长下的拉伸强度模量和杨氏模量根据 ASTM E-1876 测定。

亮度是通过 ASTM D 1925 测定的 CIE 色坐标中的反射率“Y”除以 100。

针入度通过 ASTM D5 测定。

流挂还被称为蠕流(creep)。

粘结强度通过 ASTM D 3983 测定。

对路面的附着力通过 ASTM D4541 测定。

本发明的粘合剂能够用于任何粘合剂应用，包括、但不限于一次性用品，包装，层压件，压敏粘合剂，胶带，标签，木材粘结，纸粘结，非织造织物，马路标志，反射涂层等。

在一个优选实施方案中，本发明的粘合剂能够用于一次性尿布和纸巾底盘结构，一次性物品加工、包装、贴标签、装订、木材加工中的弹性连接，以及其它组装应用。尤其优选的应用包括：弹性婴儿尿布腿，尿布前带，尿布直立腿套，尿布底盘结构，尿布芯稳定结构，尿布液体转移层，尿布外罩层压结构，尿布松紧袖口层压结构，女性卫生巾芯稳定结构，女性卫生巾粘合带，工业过滤粘结(filtration bonding)，工业过滤材料层压结构，防尘面具层压结构，手术长袍层压结构，手术单层压结构，和易腐产品包装。

上述粘合剂组合物可以施涂于任何基材。优选的基材包括木材，纸，纸板，塑料，热塑性材料，橡胶，金属，金属箔（比如铝箔和锡箔），镀金属的表面，布，非织造织物（尤其聚丙烯纺粘纤维或非织造织物），纺粘纤维，纸板，石头，灰浆，玻璃（包括通过将氧化硅蒸发到薄膜表面上而施涂的氧化硅( $\text{SiO}_x$ )涂层），泡沫塑料，岩石，陶瓷，薄膜，聚合物泡沫塑料（比如聚氨酯泡沫塑料），用油墨、染料、颜料、PVDC 等涂布的基材或它们的结合物。

其它优选的基材包括聚乙烯，聚丙烯，聚丙烯酸酯，丙烯酸树脂，聚对苯二甲酸乙二醇酯，或者适合作为共混物的以上列举的任何聚合物。

任何以上基材和/或本发明的粘合剂组合物可以在基材与粘合剂组合物结合之前或之后进行电晕放电处理，火焰处理，电子束照射，

$\gamma$ -照射，微波处理，或硅烷化。

在优选的实施方案中，本发明的共混物是热稳定的，这是指与初始组合物的加德纳颜色相比，在 180°C（例如保持在 180°C）下已经热老化 48 小时的组合物的加德纳颜色（通过 ASTM D-1544-68 测定）的变化不超过 7 加德纳单位。优选地，与加热之前的初始组合物相比，在其熔点以上加热 48 小时之后的组合物的加德纳颜色的变化不超过 6，更优选 5，还更优选 4，还更优选 3，还更优选 2，还更优选 1 加德纳颜色单位。

已经发现，存在于组合物的游离酸基可以导致热稳定性下降。因此，在一个优选实施方案中，存在于共混物中的游离酸基的量低于约 1000ppm，更优选低于约 500ppm，还更优选低于约 100ppm，以共混物的总重量为基准计。在又一个优选实施方案中，该组合物基本上不含亚磷酸酯，优选地，亚磷酸酯以  $\leq 100$ ppm 的量存在。

在另一个实施方案中，本发明还可以在低温下使用。

本文所述的所有文件引入本文供参考，包括任何优先权文件和/或测试工序。从以上一般说明和具体实施方案可以看出，虽然已经举例说明和描述了本发明的各种形式，但在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以做出各种改变。因此，本发明不限于此。

## 实施例

### 表征和测试

分子量（数均分子量 (Mn)，重均分子量 (Mw)，和 Z 均分子量 (Mz)）采用安装了差示折射指数检测器 (DRI)、在线低角度光散射 (LALLS) 检测器和粘度计 (VIS) 的 Waters 150 尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定。检测器校准的细节已经在其它地方进行了描述 [参考文献: T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, 和 W.W. Graessley, *Macromolecules*, 第 34 卷, 第 19 号, 6812-6820, (2001)]; 以下附上元件的简要描述。

具有三根 Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B 柱子，0.5cm<sup>3</sup>/min 的标称流速，和 300 微升的标称注射体积的 SEC 是两种检

测器构型所共有的。各种传输管道、柱子和差示折射计（DRI 检测器，主要用于测定洗脱溶液浓度）被容纳在保持于 135℃ 的烘箱中。

LALLS 检测器是 2040 型双角光散射光度计 (Precision Detector Inc.)。它的流动池位于 SEC 烘箱内，采用 690nm 二极管激光器光源，并以两种角度（15 度和 90 度）收集散射的光。在这些实验中，采用仅 15 度输出。它的信号被输送到以 16/秒的速度积累读数的数据采集板 (National Instruments)。取最低的四个读数的平均值，然后将比例信号输送到 SEC-LALLS-VIS 计算机。LALLS 检测器布置在 SEC 柱子之后，但在粘度计之前。

粘度计是高温 150R 型 (Viscotek Corporation)。它由以惠斯通电桥 (Wheatstone bridge) 构型排列的四根毛细管与两个压力传感器组成。一个压力传感器测量跨检测器的总压降，而位于桥的两侧之间的另一个传感器测量压差。流经粘度计的溶液的比粘度由它们的输出来计算。粘度计位于 SEC 烘箱内部，位于 LALLS 检测器之后，但在 DRI 检测器之前。

用于 SEC 实验的溶剂通过将作为抗氧化剂的 6g 丁基化羟基甲苯 (BHT) 加入到 4L 瓶的 1,2,4-三氯苯 (TCB) (Aldrich 试剂级) 中和等候至 BHT 溶解来制备。然后用 0.7 微米玻璃预滤器过滤该 TCB 混合物，随后用 0.1 微米特氟隆过滤器过滤。在高压泵和 SEC 柱子之间具有附加的在线 0.7 微米玻璃预滤器/0.22 微米特氟隆过滤器组装件。TCB 然后在进入 SEC 之前用在线脱气器 (Phenomenex, DG-4000 型) 脱气。

通过将干燥聚合物投入到玻璃容器内，添加所需量的 TCB，然后在连续搅拌下将混合物在 160℃ 下加热大约 2 小时来制备聚合物溶液。所有的量用重量分析法测定。用于表示聚合物浓度的 TCB 密度 (质量/体积单位) 在室温下是 1.463g/ml，在 135℃ 下是 1.324g/ml。注射浓度是 1.0 - 2.0mg/ml，其中采用较低的浓度用于较高分子量样品。

在测试各样品之前，对 DRI 检测器和注射器进行吹扫。然后将装置中的流速增高到 0.5ml/min，在注射第一样品之前，使 DRI 稳定 8

- 9 小时。在通过以空转方式运行激光器 20 - 30 分钟测试样品之前 1 - 1.5 小时，开启氩气离子激光器，然后转换至光调节方式的全功率。

支化指数采用具有在线粘度计的 SEC (SEC-VIS) 测定，并在 SEC 迹线中作为在各分子量下的 g' 报告。支化指数 g' 被定义为：

$$g' = \frac{\eta_b}{\eta_l}$$

其中  $\eta_b$  是支化聚合物的特性粘度和  $\eta_l$  是与该支化聚合物相同粘度-平均分子量 ( $M_v$ ) 的线性聚合物的特性粘度。  $\eta_l = KM_v^\alpha$ ，K 和  $\alpha$  是线性聚合物的测量值，应该用与用于支化指数测量相同的 SEC-DRI-LS-VIS 仪器获得。对于在本发明中提供的聚丙烯样品，使用  $K=0.0002288$  和  $\alpha=0.705$ 。SEC-DRI-LS-VIS 方法省去了校准多分散性的需要，因为特性粘度和分子量在各洗脱体积下测定，这可论证地含有窄分散的聚合物。选择作为对比用标准的线性聚合物应该具有相同粘度平均分子量，单体含量和组成分布。含有 C2-C10 单体的聚合物的线性特性通过 C-13 NMR, Randall 的方法来证实 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C 29 (2&3), 第 285-297 页)。C11 和 C11 以上单体的线性特性通过 GPC 分析使用 MALLS 检测器来证实。例如，对于丙烯的共聚物，NMR 不应该指示其分支大于共聚单体的分支（即，如果共聚单体是丁烯，不应存在大于 2 个碳的支化）。对于丙烯的均聚物，GPC 不应显示超过一个碳原子的分支。当线性标准是其中共聚单体是 C9 或 C9 以上的聚合物所需要的时，关于测定这些聚合物的标准的工序，可以参考 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 和 W. W. Graessley, *Macromolecules*, 第 34 卷, 第 19 号, 6812-6820 页 (2001)。在间同立构聚合物的情况下，该标准应该具有通过 C13 NMR 测定的可比量的间同立构规整度。

将进行  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱法的聚合物样品溶于  $d_2$ -1, 1, 2, 2-四氯乙烷中，样品使用 75 或 100MHz 的 NMR 谱仪在 125°C 下记录。聚合物共振峰参考  $\text{mmmm}=21.8\text{ppm}$ 。在用 NMR 表征聚合物中涉及的计算按照以下著作进行：F. A. Bovey, "Polymer Conformation and Configuration" Academic Press, New York 1969 和 J. Randall, "Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method, Academic Press, New York,



1977. Bernoullianity 指数 (B) 被定义为  $B=4[\text{mm}][\text{rr}]/[\text{mr}]^2$ 。如下计算长度为 2 的亚甲基序列的百分率 %  $(\text{CH}_2)_2$ : 在 14-18ppm 之间的甲基碳的积分 (其浓度等于长度为 2 的序列中的亚甲基数) 除以在 45-49ppm 之间的长度为 1 的亚甲基序列的积分和在 14-18ppm 之间的甲基碳的积分的总和, 再乘以 100。这是在 2 或 2 以上的序列中含有的亚甲基量的最小计算值, 因为大于 2 的亚甲基序列已经被排除。分配是基于 H. N. Cheng 和 J. A. Ewen, Macromol. Chem. 1989, 190, 1931。

峰熔点 ( $T_m$ ), 峰结晶温度 ( $T_c$ ), 熔化热和结晶度采用根据 ASTM E794-85 和 ASTM D 3417-99 的以下工序来测定。采用 TA Instruments 2920 型仪器获得差示扫描量热数据 (DSC)。重约 7-10mg 的样品在铝样品盘内密封。通过首先将样品冷却到  $-50^\circ\text{C}$ , 然后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度逐渐加热到  $200^\circ\text{C}$  来记录 DSC 数据。在进行第二个冷却-加热循环之前, 将样品在  $200^\circ\text{C}$  下保持 5 分钟。记录第一和第二循环热事件。测定曲线下面积, 用于测定熔化热和结晶度。采用式  $[\text{曲线下面积}(\text{J/g})/\text{B}(\text{J/g})] * 100$  来计算结晶度%, 其中 B 是主单体组分的均聚物的熔化热。这些 B 值由 John Wiley and Sons 出版的聚合物手册, 第四版, New York 1999 获得。使用  $189\text{J/g}$  (B) 的值作为 100% 结晶聚丙烯的熔化热。对于显示多个熔融或结晶峰的聚合物, 最高熔融峰被认为是峰熔点, 而最高结晶峰被认为是峰结晶温度。

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 使用 TA Instruments 2920 型仪器通过 ASTM E 1356 测定。

熔体粘度 (ASTM D-3236) (还称为“粘度”, “布鲁克菲尔德粘度”)

熔体粘度分布通常在  $120-190^\circ\text{C}$  的温度下采用布鲁克菲尔德 Thermoseal 粘度计和 27 号芯轴来测定。

### 粘合剂测试

许多热熔型粘合剂通过采用纯聚合物或在低剪切混合下在高温下共混纯聚合物、官能化添加剂、增粘剂、蜡、抗氧化剂和其它成分以形成流动熔体来制备。混合温度为大约  $130$  到大约  $190^\circ\text{C}$ 。粘合试样通过将基材与大约  $0.3\text{g}$  的熔融粘合剂的点粘在一起和用  $500\text{g}$  砝码压制该粘合体 (bond) 直到冷却到室温来形成。点尺寸通过粘合剂体积来控制, 使得在大多数情况下所形成的压制盘产生了刚好在基材的

尺寸内部的均匀环。

一旦形成该结构，可以进行各种损伤刺激，以便评价粘合体的效力。一旦粘合体破坏成纸基材，定量效力的一种简单方法是估算保持纸纤维作为沿粘结线破坏的结构的粘合点的面积。该估算值被称为基材纤维撕裂%。将样品在-12℃下调节15小时和试图破坏该粘合体之后，良好纤维的实例将具有80-100%基材纤维撕裂估计值。很可能的是，在这些条件下的0%基材纤维撕裂表示粘合力丧失。

基材纤维撕裂：采用如上所述的相同工序制备试样。对于低温纤维撕裂测试，将粘结试样放入冷冻器或冰箱内，以获得所需测试温度。对于在室温下的基材纤维撕裂，试样在环境条件下老化。手工分离粘合体，对所观测到的破坏类型进行确定。基材纤维撕裂的量用百分率表示。

点T形剥离根据ASTM D 1876测定，只是试样通过将两件1英寸×3英寸(2.54cm×7.62cm)基材切块与粘合剂点结合来形成，该粘合剂的量应使得在500g砝码下压制时，占据大约1平方英寸的面积(1英寸=2.54cm)。一旦制备，所有试样在并排测试中通过记录所施加的损伤的破坏力的仪器以2英寸/分钟的速度被撕开。记录各测试样品所达到的最大力，取平均值，因此产生了作为点T形剥离(Dot T-Peel)报道的平均最大力。

剥离强度(改进的ASTM D 1876)：基材(1×3英寸(25×76mm))用粘合剂薄膜(5密尔(130μm)厚度)在135℃和40psi(0.28MPa)下1-2秒来热封。粘合体试样用拉伸试验仪在2in/min(51mm/min)的恒定十字头速度下剥离。记录剥离该粘合体(5件试样)所需的平均力。

固化时间被定义为压制的粘合基材结构固紧在一起，足以在撕开时形成基材纤维撕裂，因此该粘合体足够坚固，使得可以除去压制所花费的时间。该粘合体在进一步冷却时很可能仍然加强，然而，它不再需要压制。这些固化时间通过将粘合剂的熔融点置于用胶带粘贴到平整桌面上的文件夹基材上来测定。3秒钟后，将文件夹标签(tab)(1英寸×3英寸(2.5cm×7.6cm))置于该点上，并用500g砝码压制。将砝码静置大约0.5到大约10秒钟。

将这样形成的结构撕开，以检查足以形成基材纤维撕裂的粘结程度。固化时间作为出现该良好粘结所需的最小时间来记录。使用标准

来校准该方法。

SAFT (改进的 D 4498) 测定粘合体耐受在以剪切方式拉动该粘合体的恒定力下以 10°F (5.5°C) /15min 升高的高温的能力。粘合体以上述方式在牛皮纸 (1 英寸 × 3 英寸 (2.5cm × 7.6cm)) 上形成。试样在室温下的烘箱内用 500g 的附于底部的负荷垂直悬挂。记录砝码降落的温度 (当偶尔样品达到烘箱能力以上的温度 >265°F (129°C) 时, 它被终止, 并在终止温度下与其它样品平均)。

根据 ASTM D 2240 测定肖氏 A 硬度。空气冷却的粘合剂点经受针的作用, 并由标尺记录挠曲。

聚合物及其共混物的颜色采用加德纳指数 (加德纳色标) 根据 ASTM D 1544-04 测定。使用加德纳 Delta 212 比色仪。样品在测量之前在 180°C 的温度下熔融。

在下表中列举的实施例 HM1 到 HM50 中使用以下材料:

商品名	说明	来源
<b>增粘剂</b>		
Escorez® 5637	由二环戊二烯原料生产的氢化芳族改性树脂, 具有 130°C 的环球软化点	ExxonMobil Chemical Company
Escorez® 5690	由二环戊二烯原料生产的氢化芳族改性树脂, 具有 90°C 的环球软化点	ExxonMobil Chemical Company
<b>油类</b>		
Kadol 油	精炼石蜡油	Witco
<b>聚合物/粘合剂</b>		
Rextac RT 2715	C3/C4 齐格勒-纳塔 APA0	Huntsman, Odessa Texas
Henkel 热熔 80-8368	EVA、增粘剂和蜡的工业共混物	Henkel Corp
Advantra 9250	C2/C8 金属茂聚合物、增粘剂和蜡的工业共混物	H. B. Fuller
Tite 木材粘结胶水 (Tite bond wood glue)	水基粘合剂	Home Depot, Houston, Texas
VM-1000	作为 VM-1000 出售的采用金属茂催化剂生产丙烯-乙烯共聚物 (大约 16wt%C2)	ExxonMobil Chemical Company
VM-2000	作为 VM-2000 出售的采用金属茂催化剂生产丙烯-乙烯共聚物 (大约 15wt%C2)	ExxonMobil Chemical Company
VM-3000	作为 VM-3000 出售的采用金属茂催化剂生产丙烯-乙烯共聚物 (大约 11wt%C2)	ExxonMobil Chemical Company

蜡/官能化添加剂		
AC 395A	具有 1.0g/cc 的密度, 2500cP 的粘度 (150℃) 和 45~50mg/KOH/g 的酸值的氧化聚乙烯	Honeywell, Morristown, New Jersey
AC 596P	具有 189cP 的粘度 (190℃) 和 40mg/KOH/g 的皂化值的聚丙烯-马来酸酐共聚物	Honeywell, Morristown, New Jersey
AC 597	具有 374cP 的粘度 (190℃) 和 80mg/KOH/g 的皂化值的聚丙烯-马来酸酐共聚物	Honeywell, Morristown, New Jersey
AC X1325	具有 1490cP 的粘度 (190℃) 和 16mg/KOH/g 的皂化值的聚丙烯-马来酸酐共聚物	Honeywell, Morristown, New Jersey
AC 1302P	具有 248cP 的粘度 (190℃) 和 5mg/KOH/g 的皂化值的乙烯-马来酸酐共聚物	Honeywell, Morristown, New Jersey
PP-接枝的马来酸酐	具有 ~9,100 的平均 Mw, ~3,900 的 Mn (通过 GPC), 400cP 的粘度 (190℃) 和 47mg/KOH/g 的酸值, 157℃ 的软化点 (环球法) 和 0.934g/mL 的密度的 PP 接枝的马来酸酐	Sigma-Aldrich, 产品号: 42784-5
MAPP 40	具有 45~50 的酸值, 400-425cP 的粘度 (190℃) 和 143~155℃ 的软化点的马来酸化聚丙烯	Chusei, Pasadena Texas
Paraflint H-1	费-托蜡, 10mPa@ 250°F	Moore and Munger
C80 蜡	费-托分馏蜡	Moore and Munger
抗氧化剂和其它添加剂		
Irganox 1010	酚类抗氧化剂	Ciba-Geigy
测试表面 (基材)		
纸板 84B	通用广告板粘土涂层新闻纸	Huckster Packaging and Supply, Houston, TX
纸板 84C	通用波纹纸板 200#原料	Huckster Packaging and Supply, Houston, TX
Inland 纸板	高性能盒纸板	Inland Paper Board and Packaging Company of Rome
黑白织物	具有 17×13 的织物经纬密度/cm <sup>2</sup> 的印制弹性 100% 棉纱, 较松散的机织织物	High Fashion Fabrics, Houston Texas
Formica	由 Formica 标准片材制造的标签 (tab)	Lowe's Hardware, Houston Texas
蓝色织物	由 Blue Stock 038C0TP100% 棉纱制造的标签 (tab), 织物经纬密度 21×45 /cm <sup>2</sup> , 重量 0.022g/cm <sup>2</sup> , 紧密机织棉织物	High Fashion Fabrics, Houston Texas
Seton 目录纸	通过如由检验确定的热熔型方法粘结的印书纸	Seton Catalog
PET	聚酯 (PET), 通称 Mylar	几种来源
牛皮纸	牛皮纸	Georgia Pacific, Atlanta, Georgia
文件夹	文件夹是具有最少 10% 消费后再生纸含量的典型马尼拉信纸大小 (1/3 分割) 原料	Smead Paper, 物料编号 153L, UPC 号 10330
PP 流延薄膜	由 ESCORENE PP 4772 制备的取向聚丙烯流延薄膜	ExxonMobil Chemical Company

根据下列工序生产用于以下实施例的粘合剂评价的聚合物。聚合使用混合金属茂催化剂体系在液体填充的单级连续反应器中进行。反应器是 0.5L 不锈钢高压釜反应器，并安装了搅拌器，具有温度控制器的水冷/蒸汽加热元件和压力控制器。首先让溶剂、单体比如乙烯和丙烯和如果存在的共聚单体（比如丁烯和己烯）通过三柱提纯系统来提纯。该提纯系统由 Oxiclear 柱（出自 Labclear 的 Model #RGP-R1-500）和紧接的 5A 和 3A 分子筛柱组成。提纯柱只要有聚合活性降低的证据就定期再生。3A 和 5A 分子筛柱在氮气下分别在 260℃ 和 315℃ 的设定温度下内部再生。分子筛材料从 Aldrich 购买。Oxiclear 柱在原厂家再生。

首先将溶剂、单体和共聚单体进给到歧管。来自内部供应的乙烯作为溶于冷却溶剂/单体混合物中的气体在歧管内输送。然后在通过单一管道进给到反应器之前，将溶剂和单体的混合物通入冷却器来冷却到大约 -15℃。采用布鲁克菲尔德质量流量计或 Micro-Motion Coriolis 型流量计来测量所有液体流速。乙烯流速通过布鲁克菲尔德质量流量控制器来计量。

用于生产半结晶聚丙烯的催化剂化合物是外消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆（从 Albermarle 获得）和外消旋-二甲基·1,2-亚乙基-双(4,7-二甲基茚基)合铪（从 Boulder Scientific Company 获得）。

用于生产无定形聚丙烯的催化剂化合物是二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷基氨基)合钛（从 Albemarle 获得）和二甲基·[二(p-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基](环戊二烯基)(3,8-二叔丁基茚基)合铪（从 Albemarle 获得）。

在聚合反应之前，催化剂在 700ml 甲苯中以 1:1 到 1:1.1 的摩尔比用四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺镱（从 Albemarle 获得）预活化至少 10 分钟。催化剂体系在甲苯中稀释至 0.2 - 1.4mg/ml 的催化剂浓度。所有催化剂溶液保持在水含量 < 1.5ppm 的惰性气氛中，并通

过剂量泵进给到反应器。该催化剂溶液用于在同一天进行的所有聚合试验。制备一批新的催化剂溶液，以防一天消耗 700ml 以上的催化剂溶液。

在聚合涉及多种催化剂的情况下，各催化剂溶液通过单独管道泵送，然后在歧管内混合，再通过单一管道进给到反应器。催化剂歧管和反应器进口之间的连接管道长大约 1 米。催化剂、溶剂和单体的接触在反应器中进行。催化剂泵采用甲苯作为校准介质定期校准。原料中的催化剂浓度通过改变催化剂溶液中的催化剂浓度和/或改变催化剂溶液的进料速率来控制。催化剂溶液的进料速率在 0.2 - 5ml/min 范围内变化。

作为杂质清除剂，55ml 的三异丁基铝 (25wt%，在甲苯中，Akzo Nobel) 在 22.83 千克己烷中稀释。将稀释的三异丁基铝溶液在氮气覆盖下在 37.9L 量筒内储存。该溶液用于所有聚合试验，直到大约 90% 的消耗为止，然后制备新的批料。三异丁基铝溶液的进料速率在不同聚合反应反应中从 0 (无清除剂) 到 4ml/min 的范围内改变。

对于涉及 $\alpha, \omega$ -二烯烃的聚合反应，1,9-癸二烯在甲苯中被稀释至 4.8-9.5vol% 的浓度。然后用计量泵通过共聚单体管道将稀释溶液进给到反应器。1,9-癸二烯从 Adrich 获得，并首先通过在氮气下在高温下活化的氧化铝，随后通过在氮气下在高温下活化的分子筛来纯化。

首先在最高允许温度 (大约 150°C) 下将溶剂 (例如己烷) 和清除剂连续泵送到反应器系统达至少 1 小时来清洗反应器。在清洗之后，采用流经反应器夹套和用控制溶剂流量控制在设定压力下的水/蒸汽混合物将反应器加热/冷却到所需温度。然后，当达到稳态操作时，将单体和催化剂溶液进给到反应器。采用自动温度控制系统来将反应器控制和保持在设定温度下。聚合活性的起始通过观测粘性产物和水-蒸汽混合物的温度降低来确定。一旦建立活性和体系达到稳态时，在收集样品之前通过将系统在规定条件下连续操作达平均停留时间至少 5 倍的时间来按装置的制度操作反应器。在系统达到稳态操作之后，在收集箱收集主要含有溶剂、聚合物和未反应单体的所得混合物。收

集的样品首先在通风橱中风干，以蒸发掉大多数溶剂，然后在真空烘箱内在大约 90℃ 的温度下干燥大约 12 小时。称重真空烘箱干燥的样品，以获得产量。所有反应在 2.41MPa (计示压力) 的压力和 110 - 130℃ 的温度下进行。

表 1 提供了聚合物样品 PP1 - PP9 的详细实验条件和分析结果。

聚合物	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8	PP9
催化剂#1	A	A	A	B	B	B	B	B	B
催化剂#1 进料速率 (mol/min)	2.09E- 06	5.22E- 06	6.53E- 06	1.32E- 06	1.32E- 06	2.35E- 06	1.77E- 06	1.32E- 06	8.83E- 07
催化剂#2	C	D	D	D	D	D	D	D	D
催化剂#2 进料速率 (mol/min)	4.25E- 07	7.65E- 07	4.74E- 07	1.42E- 07	1.42E- 07	1.44E- 07	1.44E- 07	1.44E- 07	1.44E- 07
丙烯进料速率 (g/min)	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1,9-癸二烯进料速率 (ml/min)	—	2.24	0.19	—	—	—	—	—	—
己烷进料速率 (ml/min)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
聚合温度(℃)	110	117	115	130	125	127	126	124	122
Mn (kg/mol)	12.2	—	17.3	11.3	13	—	—	—	—
Mw (kg/mol)	30.6	—	34.5	25.2	31.3	—	—	—	—
Mz (kg/mol)	84.3	—	97.1	47.9	59.8	—	—	—	—
$g \cdot \bar{M}_z$	—	—	0.75	0.92	0.88	—	—	—	—
Tc (℃)	72.3	87.0	88.5	94.1	94.5	75.7	84.5	89.8	93.4
Tm (℃)	112.1	133.7	136.3	131.8	131.5	117.6	123.3	127.2	130.8
Tg (℃)	-22.4	-10.7	-12.4	-6.4	-9.3	-7.9	-7.6	-6.4	-6.9
熔化热(J/g)	23.3	39.5	35.8	48.4	47.3	24.2	34.1	41.9	51.9
粘度@190℃ (cp)	1420	518	1040	877	1310	1010	920	1140	1077
催化剂: A: 二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷基氨基)合钛 B: 二甲基·[二(p-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基](环戊二烯基)(3,8-二叔丁基芴基)合铪 C: 外消旋-二甲基·1,2-亚乙基-双(4,7-二甲基芴基)合铪 D: 外消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基芴基)合铪									

表 2 提供了聚合物样品 aPP-iPP-1 到-3 的详细实验条件和分析结果。

	aPP-iPP-1	aPP-iPP-2	aPP-iPP-3
催化剂#1 进料速率 (mol/min)	1.65E-06	1.65E-06	1.65E-06
催化剂#2 进料速率 (mol/min)	9.45E-08	9.45E-08	9.45E-08
丙烯 (g/min)	14	14	14
己烷 (ml/min)	90	90	90
聚合温度 (°C)	125	120	115
Mn (kg/mol)	17.8	19.2	21.3
Mw (kg/mol)	35.5	44.4	54.9
Mz (kg/mol)	63.8	83.7	112.8
Tc (°C)	88.1	90.2	91.8
Tm (°C)	127.1	138.1	140.8
Tg (°C)	-5.8	-4.7	-4.2
熔化热 (J/g)	37.4	38.3	38.0
粘度@190 °C (cp)	1890	3970	11450

以下提供了聚合物样品 SP1、SP3 到 SP6 的详细实验条件和分析结果。所用催化剂是二甲基·二苯基亚甲基（环戊二烯基）（苄基）合铪和活化剂是四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓。这些是富含间同立构的聚丙烯。

聚合物	SP5	SP4	SP3	SP6	SP1
聚合温度 (°C)	94	107	120	90	110
催化剂进料速率 (mol/min)	1.75E-06	1.75E-06	1.75E-06	8.76E-07	1.75E-06
丙烯 (g/min)	14	14	14	14	14
己烷进料速率 (ml/min)	90	90	90	90	90
Mn (kg/mol)	97.1	42.3	22.7	171.4	23
Mw (kg/mol)	177.1	87.2	45.0	279.9	62
Mz (kg/mol)	287.9	146.8	79.4	423.6	148
由 C13 NMR 获得的三单元组摩尔分数					
mm	0.1135	0.1333	0.1522	0.0922	
mr+rm	0.4352	0.4639	0.4831	0.3992	
rr	0.4513	0.4028	0.3646	0.5085	
由 C13 NMR 获得的二单元组摩尔分数					
m	0.3311	0.3653	0.3938	0.2918	
r	0.6689	0.6347	0.6062	0.7082	



在串联的两个连续搅拌釜反应器中生产聚合物样品 PP10, PP11 和 PP12, 以及 aPP-iPP-4 到-6。这些反应器在 3.65MPa 的压力下全液体运行。两个反应器的温度通过反应器夹套内的热油循环来控制。各反应器内的进料的停留时间是 45 分钟。丙烯至聚合物产物的转化率是大约 91%。

将流速为 3.63kg/h 的丙烯原料与 7.71kg/hr 的己烷合并成 11.34kg/h 的反应器进料溶液。以 0.272g/hr 的速率 (按活性剂基准) 将作为 3wt% 己烷溶液的三正辛基铝 (TNOA) (从 Albemarle 获得) 引入到该料流中。催化剂和活化剂从单独的口进入反应器。该催化剂溶液由二甲基·[二(p-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基](环戊二烯基)(3,8-二叔丁基芴基)合铪 (催化剂 B) 和外消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆 (催化剂 D) 的混合物组成。该催化剂溶液通过将催化剂混合物溶于甲苯以形成 0.5wt% 溶液来制备。活化剂原料流由四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓在甲苯中的 0.2wt% 溶液组成。催化剂和活化剂均从 Albemarle 获得。该催化剂和活化剂进料管道被设计成刚好在第一反应器的上游在管道内混合, 具有 2~4 分钟的估计接触时间。该催化剂和活化剂进料速率分别是 0.04g/hr 和 0.1g/hr (按活性剂基准)。经由两个闪蒸阶段 (各自具有预热器) 从溶液中回收熔融聚合物。第一阶段 (20psig) 聚合物含有大约 2% 溶剂, 第二阶段 (50 托真空) 引入了大约 800ppm 挥发物。水被注射到第二阶段闪蒸 (脱挥发组分装置) 进料中, 以猝灭残留催化剂和有助于溶剂汽提。聚合物 PP10-PP12 的性能和反应条件在下表中总结。

聚合物	PP10	PP11	PP12
催化剂混合物中的催化剂 B(mol%)	93	86	86
前置反应器内的聚合温度 (°C)	134	130	131
拖尾反应器内的聚合温度 (°C)	--	131	131
进料中的清除剂浓度 (wppm)	24	24.5	24.5
进料中的催化剂浓度 (wppm)	4.1	4.1	4.1
进料中的活化剂浓度 (wppm)	73.5	73.5	73.5
进料中的丙烯浓度 (wt%)	28	28.6	28.6
转化率 (%)	91	--	
猝灭水 (g/hr)	--	2.72	2.72
粘度@190 °C (cp)	1105	1600	1522
肖氏 A 硬度	80	--	
Mw (kg/mol)	32.5	41.1	40.6
Mn (kg/mol)	13.2	19.6	20.7
Mz (kg/mol)	62.8	76	72.5
g'@Mz	0.85	0.82	
Tc (°C)	74.8	77.8	68.6
Tm (°C)	133	132	132
熔化热 (J/g)	30.6	28.7	29.5

下表总结了聚合物 aPP-iPP-4 到-6 的性能和反应条件。

聚合物	aPP-iPP-4	aPP-iPP-5	aPP-iPP-6
催化剂混合物中的催化剂 # 1(mol%)	86	86	86
前置反应器内的聚合温度 (°C)	132	130	135
拖尾反应器内的聚合温度 (°C)	132	131	135
进料中的清除剂浓度 (wppm)	24	24.5	25
进料中的催化剂浓度 (wppm)	4.6	4.1	4.2
进料中的活化剂浓度 (wppm)		73.5	4.7
进料中的丙烯浓度 (wt%)	30	28.6	29.2
猝灭水 (g/hr)	2.72	2.72	4.54
粘度@190 °C (cp)	2400	1600	1500
Mw (kg/mol)	41.4	41.1	29.3
Mn (kg/mol)	19.4	19.6	13.1
Mz (kg/mol)	76.6	76	62.6
Tc (°C)	79.9	77.8	68
Tm (°C)	139	132	136
熔化热 (J/g)	31.5	28.7	22

将下列聚合物马来酸化，并用作提高粘合力的改性剂。该官能化通过将 120g 的聚合物溶于甲苯（聚合物浓度是大约 20wt%）和然后与 15wt%（基于聚合物）的马来酸酐（“MA”）和 2.5wt% 的 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烯合并来进行。反应温度在 139℃ 下保持 4 小时。采用由 M. Sclavons 等人所述的方法（Polymer, 41(2000), 1989 页）来确定马来酸化聚合物的 MA 含量。简要地说，在沸腾温度下将大约 0.5g 聚合物溶于 150ml 甲苯。对加热溶液采用溴百里酚蓝作为颜色指示剂用四丁基氢氧化铵来电位滴定，其中使该聚合物在滴定过程中不在加热溶液中沉淀。以下列举了马来酸化聚合物的分子量和 MA 含量。通过使用 1-乙烯基-2-吡咯烷酮来提供酰胺官能团，以及通过使用丙烯酸来提供酸官能团。

表 6. 官能化聚合物的性能

改性剂#	聚合物	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	MA (wt%)
SP1-g-MA	SP1	8	20	38	3.2
PS6-g-MA	SP6	60	135	263	1.12
SP4-g-MA	SP4	23	44	71	1.0
SP3-g-MA	SP3	17	33	55	1.92
SP3-g-酸	SP3	8	20	38	1.0*
SP3-g-酰胺	SP3	8	20	38	1.0**
SP5-g-MA	SP5	29	68	116	1.0
PP12-g-MA	PP12	12	36.5	64.7	1.41
I PP-g-MA		3.7	9.8	18	5.24

\* 丙烯酸含量; \*\* 酰胺含量

将下列聚合物马来酸化，并用作提高粘合力的改性剂。马来酸化通过按照在 WO 02/36651 中所述的工序来进行。

表 7

改性剂#	VM-3000-g-MA	VM-2000-g-MA	EP3-g-MA
聚合物	VM-3000	VM-2000	EP-3
Mn (kg/mol)	17	16	36
Mw (kg/mol)	74	66	63
Mz (kg/mol)	116	103	89
MA (wt%)	1.92	1.98	
乙烯含量 (wt%)	10.7	14.4	10

通过采用这些聚合物或者将这些聚合物、官能化添加剂、增粘剂、蜡、抗氧化剂和其它成分在低剪切混合下在高温下共混成流动熔体来制备许多热熔型粘合剂。混合温度是大约 130 到大约 190℃。下表列举了共混物的详细配制料和性能。所有粘合力测试在环境条件下进行，除非另有规定。配制料按重量百分率计。

表 8. 在各种基材上的粘合力测试						
配制料	HM1	HM2	HM3	HM4	HM5	HM6
聚合物/粘合剂	REXTAC 2715	REXTAC 2715	PP10	PP10	PP10	Tite 木材粘 结胶水
聚合物 (wt%)	100	91	100	91	91	100
Paraflint H-1 (wt%)	0	0	0	0	3	0
Escorez 5637 (wt%)	0	3	0	3	3	0
MAPP 40 (wt%)	0	0	0	0	3	0
AC 1302P (wt%)	0	6	0	6	0	0
肖氏 A 硬度	26	22	53	56	53	—
固化时间 (sec)	6+	6+	6+	2.5	3	—
粘度@190 °C (cp)	1730	1422	1340	1090	1020	—
点 T 形剥离的平均最大力 (lbf) 和破坏类型						
Mylar (PET) 老化 4 天	cf, 3.896	cf, 5.366	ss, af, 1.087	ss, af, 1.488	ss, cf, 4.629	af, cf, 0.1517
Seton 目录纸老化 4 天	sf, 1.113	sf, 1.337	sf, 1.091	sf, 1.131	sf, 0.8797	sf, 0.944
Formica 上的蓝色织 物老化 4 天	cf, 5.457	cf, 5.608	cf, 5.401	cf, 5.974	cf, 8.232	cf, 20.79
Formica 上的黑白织 物老化 4 天	cf, 3.001	cf, 4.210	cf, 3.681	cf, 4.066	cf, 5.874	ss, cf, 18.92
PP 流延薄膜层压结 构老化 4 天	4.643 cf	cf, 6.56	cf, af, ab, 7.233	cf, af, 3.587	cf, af, 3.140	不干燥
牛皮纸老化 4 天	cf, ab, af, 1.79	cf, ab, af, 1.885	2.064	1.763	1.84	2.713
在 Inland 纸板上的平均纤维撕裂 (过夜)						
@5°C (%)	94	88	5	3	89	—
@-12°C (%)	46	60	62	13	99	—
cf—内聚破坏; af—粘合破坏; ab—粘合断裂						
sf—基材破坏; ss—滑动粘附; 6+ —长于 6 秒						

REXTAC RT 2715 是由 Huntsman 公司生产的具有大约 67.5mol%丙

烯，大约 30.5mol%丁烯和大约 2mol%乙烯的丙烯、丁烯和乙烯的共聚物。该共聚物具有大约 11mol%BB 二单元组，40mol%PB 二单元组和大约 49mol%PP 二单元组。熔点是 76℃，具有 23-124℃的熔融范围。Tg 是-22℃，结晶度是大约 7%，焓是 11J/g (DSC)。Mn 是 6630，Mw 是 51200，Mz 是 166,700 (GPC)。Mw/Mn 是 7.7。

配制料	HM7	HM8	HM9	HM10	HM11	HM12	HM13	HM14
聚合物	PP6	PP6	PP7	PP7	PP8	PP8	PP9	PP9
聚合物 (wt%)	99	90.1	99	90.1	99	90.1	99	90.1
Escorez 5637 (wt%)	0	3	0	3	0	3	0	3
Irganox 1010 (wt%)	1	1	1	1	1	1	1	1
AC 1302P (wt%)	0	6	0	6	0	6	0	6
肖氏 A 硬度	65	61	82	83	93	88	92	95
固化时间 (sec)	3	2.5	6	1.5	4	1.5	3.5	1.5
粘度@190 °C (cp)	1193	1066	1027	927.5	1320	1130	1192	1027
SAFT (°F)	229	229	250	249	264	263	>270	254
纸板 84C, 过夜 (%)	100	100	95	88	20	86	3	0
文件夹, 过夜 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
纸板 84C, 过夜 (%): 5 °C /-12 °C	98/99	98/98	91/96	30/99	97/96	93/98	69/89	77/95
文件夹, 过夜 (%): 5 °C /-12 °C	100/98	100/90	100/100	100/100	98/99	98/96	90/89	95/82

表 10. 基材纤维撕裂和破坏类型的粘合力测试(点 T 形剥离)								
配制料	HM15	HM16	HM17	HM18	HM19	HM20	HM21	HM22
PP11 (wt%)	77.5	77.5	77.5	77.5	77.5	79.6	81.6	
C80 蜡	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.5	8.7	
Escorez 5690	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.8	9.0	
Irganox 1010	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
AC 596P (wt%)	5							
AC 597 (wt%)		5				2.5		
AC X1325 (wt%)			5					
MAPP 40 (wt%)				5				
AC 1302P (wt%)					5			
Advantra 9250 (wt%)								100
固化时间 (sec)	2	2.5	3	2.5	2.5	2.5	3~3.5	1.5
肖氏 A 硬度	73	71	76	71	68	68	64	89
在低温下的基材纤维撕裂 (%)								
纸板 84C @-10℃	100	98	100	91	79	98	99	98
纸板 84C @-30℃	96	96	98	100	100	100	99	98
Inland 纸板 @-10℃	93	96	90	89	0, ab, af	8	0, ab, af	90
Inland 纸板 @-30℃	10	91	37	90	40	24	0, ab, af	80
在环境条件下的基材纤维撕裂								
Inland 纸板	100	99	100	100	99	100	99	98
纸板 84C	100	100	100	100	100	99	100	100
ab—粘合断裂, af—粘合破坏								

配制料	HM23	HM24	HM25	HM26	HM27	HM28
PP3 (wt%)	100	82.2	81.3	77.2	73.6	70.3
PP1 (wt%)	0	0	0	0	4.7	9
Parafllint H-1 (wt%)	0	9.9	5.2	5	4.7	4.5
Escorez 5637 (wt%)	0	6.9	7.3	6.9	6.6	6.3
Irganox 1010 (wt%)	0	1	1	1	1	0.9
PP 接枝的马来酸酐 (wt%) Sigma-Aldrich	0	0	5.2	5	4.7	4.5
Kaydol 油 (wt%)	0	0	0	5	4.7	4.5
肖氏 A 硬度	75	80	80	67	64	73
固化时间 (sec)	6+	1	1.5 到 2	2	2.5	2.5
粘度 @190 °C (cp)	1040	763	772.5	681	640	761.7
SAFT (°F)	-	233	-	-	-	-
纸板 84C, 过夜 (%)	67	0	100	100	100	100
文件夹, 过夜 (%)	100	0	100	100	100	100
纸板 84C, 过夜 (%): 5°C / -12°C	50/	0/0	90/95	98/98	98/99	100/100
文件夹, 过夜 (%): 5°C / -12°C	100/	0/0	100/100	100/100	100/100	100/100

配制剂	HM29	HM30	HM31	HM32	HM33	HM34	HM35	HM36	HM37	HM38
PP2	71.6	67.2	74.8	70.3	82.2	77.2	78.3	73.6	74.8	70.3
PP1	8.6	8.6	4.5	4.5	5.0	5	9.4	9.4	9	9
Parafllint H-1 (wt%)	4.3	4.3	4.5	4.5	5.0	5	4.7	4.7	4.5	4.5
Escorez 5637 (wt%)	6.0	6.0	6.3	6.3	6.9	6.9	6.6	6.6	6.3	6.3
Irganox 1010 (wt%)	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1	0.9	0.9	0.9	0.9
MAPP 40 (wt%)	0.0	4.3	0.0	4.5	0.0	5	0	4.7	0	4.5
Kaydol 油 (wt%)	8.6	8.6	9.0	9.0	0.0	0	0	0	4.5	4.5
肖氏 A 硬度	65	65	67	77	84	84	80	83	72	77
固化时间(sec)	3	2.5	3	1.5	2	1.5	2.5	2	3	1.5
粘度@190 °C (cp)	344	332	332.5	401.6	460.2	477.5	488	528	380	487.5
SAFT(°F)	-	263	-	263	-	270	-	270	-	268
基材纤维撕裂(%)										
纸板 84C, 过夜 (%)	3.4	100	0	100	0	100	30	100	0	100
文件夹, 过夜(%)	70	100	65	100	90	100	60	100	60	100
纸板 84B 过夜(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
纸板 84C, 5°C 过夜 (%)	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
文件夹, 过夜@5°C (%)	0	100	20	100	100	100	30	100	100	100
纸板 84B, 5°C 过夜 (%)	100	100	67	100	100	100	100	100	100	100



配制料	HM39	HM40	HM41	HM42
PP4	82.2	99	0	0
PP5	0	0	82.2	99
Paraflint H-1 (wt%)	5	0	5	0
Escorez 5637 (wt%)	6.9	0	7	0
Irganox 1010 (wt%)	1	1	1	1
MAPP 40 (wt%)	5	0	5	0
肖氏 A 硬度	85	82	88	88
固化时间 (sec)	2	6+	2	6+
粘度@190 °C (cp)	737.1	1070	937.5	1275
纸板 84C, 过夜 (%)	100	0	100	0
文件夹, 过夜 (%)	0	100	100	100
纸板 84C, 过夜 (%): 5°C/-12°C	83/100	63/95	98/95	80/100
文件夹, 过夜 (%): 5°C/-12°C	65/95	70/50	90/90	80/100

配制料	HM43	HM44	HM45	HM46	HM47	HM48	HM49	HM50
PP3	100	86.5	81.3	82.2	77.2	78.3	73.6	0
Paraflint H-1 (wt%)	0	5.2	5.2	5	5	4.7	4.7	0
Escorez 5637 (wt%)	0	7.3	7.3	6.9	6.9	6.6	6.6	0
Irganox 1010 (wt%)	0	1	1	1	1	0.9	0.9	0
MAPP 40 (wt%)	0	0	5.2	0	5	0	4.7	0
Kaydol 油 (wt%)	0	0	0	4.95	5	9.4	9.4	0
Henkel 热熔 80-8368 (wt%)								100
肖氏 A 硬度	75	72	72	66	76	64	64	82
固化时间 (sec)	6+	2	1.5	2	1.5	2.5	1.5	1
粘度@190 °C (cp)	1040	-	765	-	731	-	508	717.5
SAFT (°F)	-	-	268	-	268	-	263	177
纸板 84C, 过夜 (%)	67	100	100	34	100	34	100	100
文件夹, 过夜 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
纸板 84B, 过夜 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
纸板 84C, 过夜 (%): 5°C/-12°C	50/	60/	94/100	34/	97/97	24/	100/67	100/100
文件夹, 过夜 (%): 5°C/-12°C	100/	100/	100/25	100/	0/70	100/	100/88	100/100

表 15. 基材纤维撕裂的粘合力测试 (点 T 形剥离)

配制料	HM51	HM52	HM53	HM54	HM55
聚合物 PP12 (wt%)	80	75	75	75	75
Escorez 5690 (wt%)	10	10	10	10	10
C80 蜡 (wt%)	10	10	10	10	10
Irganox 1010 (wt%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
改性剂	-	SP6-g-MA	SP4-g-MA	SP3-g-MA	PP12-g-MA
改性剂 (wt%)	-	5	5	5	5
170℃ 粘度 (cp)	1650	3090	2350	1990	
固化时间 (sec)	3	3.5	3.5	3	3.5
肖氏 A 硬度	63	67	68	66	71
在 Inland 纸板上的纤维撕裂 (%)					
①25℃	96	100	99	98	94
①-8℃	0	58	43	18	43
①-30℃	13	75	48	1	68

表 16. 基材纤维撕裂的粘合力测试 (点 T 形剥离)

配制料	HM56	HM57	HM58	HM59	HM60	HM61	HM62	HM63
聚合物 PP12 (wt%)	80	75	75	75	77	75	75	75
Escorez 5690 (wt%)	10	10	10	10	10	10	10	10
C80 蜡 (wt%)	10	10	10	10	10	10	10	10
Irganox 1010 (wt%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
改性剂		VM-1000	VM-3000	VM-2000	VM-2000	VM-3000-g-MA	VM-2000-g-MA	EP-3-g-MA
改性剂 (wt%)	-	5	5	5	3	5	5	5
170℃ 粘度 (cp)	1650	2020	2590	2700	1800	2120	2250	2040
固化时间 (sec)	3	4	3	4	4	3.5	2.5	4
肖氏 A 硬度	83/63	87/68	93/71	75/58	76/60	88/71	88/65	78/61
在各种温度下在 Inland 纸板上的纤维撕裂 (%)								
①25℃	96	99	95	98	99	99	99	99
①-8℃	0	0	55	38	0	3	65	28
①-30℃	13	3	4	30	0	8	80	30

将富含间同立构的聚合物 (srPP) 官能化, 并用作粘合改性剂。具有官能化 srPP 的粘合剂配制料和粘合性能在下表中示出, 其中 SP# 代表 SP#-g-MA, SP#-g-酸或 SP#-g-胺的前体聚合物。这些富含间同立构的聚丙烯的性能在表 3 中列举。官能化聚合物的性能在表 6 中列举。

烯烃聚合物与各官能化组分的共混物在装有电动搅拌器的布鲁克菲尔德粘度计的热池内在 180°C 下彻底和均匀搅拌。在混合后, 这些共混物在 180°C 的真空烘箱内脱气 (连续用氮气吹扫), 随后冷却到 25°C。然后采用 180°C 的模塑温度和 10 秒的模塑时间, 将各粘合剂样品组合物模塑成厚度大约 0.4mm 的材料的薄片。为了制备 T 剥离试样, 在正压力、特氟隆涂布的模具内将该粘合剂样品的薄片在两件 Mylar (聚酯薄膜) 基材 (3 密尔厚) 之间层压。粘结温度是 180°C, 粘结时间是 10 秒。然后将层压件切割成 1/2''=1.3cm 宽试样。所有 T 剥离测量在室温和 2 英寸/分钟 = 850 微米/秒 ( $\mu\text{m/s}$ ) 的分离速度下进行。

如数据所示, 官能化 srPP 提供了对这些组合物的 Mylar (聚酯薄膜) 的 T 剥离强度的益处。显然, 官能团改进了聚丙烯型聚合物与 Mylar (聚酯薄膜) 的粘合力, 其中 MA 基团显示了更好的结果。

表 17. 用官能化 srPP 配制的粘合剂的对 Mylar 的粘合力

	T 形剥离, lb/in	破坏方式
aPP-iPP-1	0.03	AF
aPP-iPP-1+20wt%SP3	0.10	AF
aPP-iPP-1+20wt%SP1-g-酰胺	0.10	AF
aPP-iPP-1+20wt%SP1-g-MA	0.48	AF
aPP-iPP-2	0.03 $\equiv$ P <sub>1</sub>	AF/CF
aPP-iPP-2+20wt%SP3	0.04	AF
aPP-iPP-2+20wt%SP1-g-酸	0.05	AF
aPP-iPP-2+20wt%SP1-g-酰胺	0.08	CF
aPP-iPP-2+20wt%SP1-g-MA	1.21 ~ 40P <sub>1</sub>	AF
aPP-iPP-2+20wt%SP3-g-MA	1.83	CF/AF
aPP-iPP-2+20wt%SP4-g-MA	2.12	AF
aPP-iPP-2+20wt%SP5-g-MA	6.28 ~ 200P <sub>1</sub>	CF/AF
aPP-iPP-2+20wt%SP6-g-MA	4.58	AF
aPP-iPP-3	0.001	AF
aPP-iPP-3+20wt%SP3	0.02	AF
aPP-iPP-3+20wt%SP1-g-酰胺	0.09	AF
aPP-iPP-3+20wt%SP1-g-MA	0.40	AF

符号 " $\equiv$ " 指 "被定义为"。

粘合剂配制料: aPP-iPP/E-5380/聚合物改性剂 = 72/8/20wt%		
	T 形剥离, lb/in	破坏方式
aPP-iPP-2/E-5380 (9/1 重量比)	0.04 $\equiv$ P <sub>2</sub>	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP3	0.04	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP1-g-酸	0.06	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP1-g-酰胺	0.22	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP1-g-MA	2.15 ~ 50P <sub>2</sub>	CF/AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP3-g-MA	2.56	CF
aPP-iPP-2/E-5380/SP4	0.05	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP4-g-MA	5.83	CF
aPP-iPP-2/E-5380/SP5	0.13	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP5-g-MA	12.02	AF/CF
aPP-iPP-2/E-5380/SP6	0.02	AF
aPP-iPP-2/E-5380/SP6-g-MA	13.77 ~ 350P <sub>2</sub>	CF

E-5380 是 ESCOREZ<sup>®</sup> 5380, 它是具有大约 85℃ 的环球软化点的氢化二环戊二烯型烃树脂, 可从德克萨斯州休斯顿的 ExxonMobil Chemical Co. 购得。

	与 Mylar 的 T 形剥离 (lb/in)	破坏方式	与 iPP 的 T 形剥离 (lb/in)	破坏方式
aPP-iPP-2/iPPr-g-MA	0.2	CF	2.9	CF
aPP-iPP-2/E-5380/iPP-g-MA	0.14	CF	2.87	CF
aPP-iPP-2/E-5380	0.04	AF	3.09	CF
aPP-iPP-2/E-5380/SP3	0.09	AF	>10.31	基材破裂
aPP-iPP-2/E-5380/SP1-g-MA	2.15	CF/AF	>8.53	基材破裂

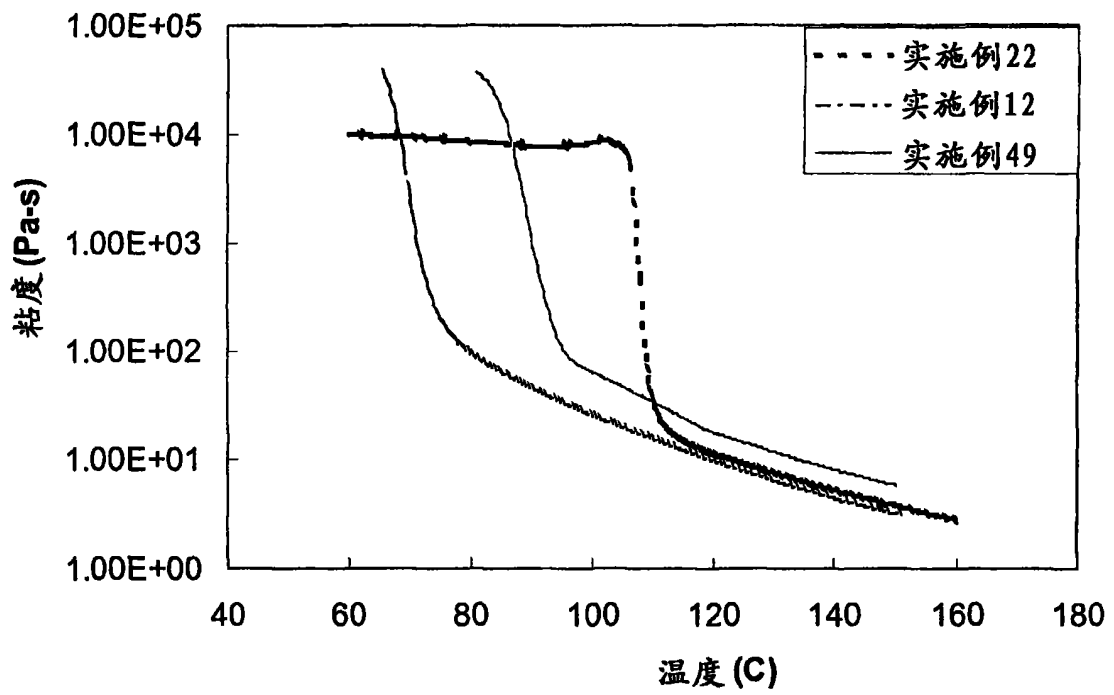


图1