



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101291964 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200680008415. 7

C08F 2/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 03. 15

C08F 295/00 (2006. 01)

C09J 123/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

PCT/US2005/008917 2005. 03. 17 US

60/718, 000 2005. 09. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/009852 2006. 03. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02006/102150 EN 2006. 09. 28

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 T·P·卡贾拉 S·耶瓦

C·F·戴荷 C·L·瑞奇 Y·W·张

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 297/08 (2006. 01)

C08F 4/646 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0236002 A1, 2004. 11. 25, 说明书第 2 页第 [0023] 段至第 13 页第 [0165] 段, 实施例 1-7.

US 2004/0081795 A1, 2004. 04. 29, 说明书第 3 页第 [0023] 段至第 9 页第 [0109] 段, 实施例 9, 权利要求 1-25.

W0 2004/046214 A3, 2004. 06. 03, 实施例 61-66.

CN 1149301 A, 1997. 05. 07, 说明书第 5 页第 1 行至第 19 页第 16 行, 实施例 1-5.

W0 98/49211 A1, 1998. 11. 05, 说明书第 7 页第 6-8 行, 实施例 1a, 表 2 和 5.

审查员 段然

权利要求书 3 页 说明书 76 页 附图 12 页

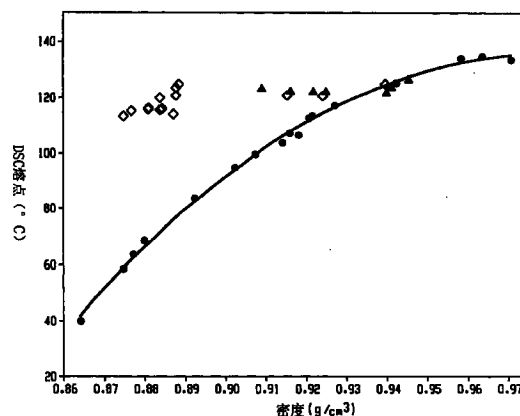
(54) 发明名称

由乙烯/ α -烯烃共聚体制造的粘结剂和标记组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种粘合剂组合物, 其包含:

(i) 至少一个乙烯/ α -烯烃共聚体, (ii) 至少一个增粘剂; 及 (iii) 的任选的至少一个添加剂, 例如, 增塑剂、蜡, 及抗氧化剂。优选地, 乙烯/ α -烯烃共聚体具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 至少一个熔点 (T_m , $^{\circ}\text{C}$), 及密度 (d , 克/立方厘米), 其中, T_m 及 d 的数值相对应于关系式: $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ 。组合物具有相对较高的 SAFT 温度, 且可用于热熔体粘合剂、压敏性粘合剂, 及热塑性标记漆。



1. 一种组合物,包含:

(i) 至少一种乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体是嵌段共聚体,并且:

(a) 具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n ,至少一个以 $^{\circ}C$ 表示的熔点, T_m ,和以克/立方厘米表示的密度, d ,其中 T_m 和 d 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{或}$$

(b) 具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n ,且特征在于以 J/g 表示的熔化热, ΔH ,及以最高 DSC 峰和最高 CRYSTAF 峰之间的温度差而定义的以 $^{\circ}C$ 表示的 ΔT ,其中 ΔT 与 ΔH 的数值具有下列关系式:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且高达 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^{\circ}C,$$

其中 CRYSTAF 峰是通过使用至少 5% 的累积聚合物进行测定的,且如果少于 5% 的该聚合物具有可辨别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 $30^{\circ}C$;或

(c) 特征在于在 300% 应变和 1 个周期下,以该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体的压塑膜测量的以%表示的弹性回复, Re ,且具有以克/立方厘米表示的密度, d ,其中当该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体无交联相时, Re 和 d 的数值满足下列关系式:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{或}$$

(d) 具有在使用 TREF 分级时,于 $40^{\circ}C$ 与 $130^{\circ}C$ 之间洗脱的分子级分,其特征在于该级分具有比在相同温度之间洗脱的相似的无规乙烯共聚体级分高至少 5% 的摩尔共聚单体含量,其中该相似的无规乙烯共聚体具有相同的共聚单体,且具有该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体的 10% 以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量;或

(e) 具有 $25^{\circ}C$ 时的储能模量, $G'(25^{\circ}C)$,和 $100^{\circ}C$ 时的储能模量, $G'(100^{\circ}C)$,其中 $G'(25^{\circ}C)$ 对 $G'(100^{\circ}C)$ 的比例为 1:1 至 9:1;及

(ii) 至少一个增粘剂。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n ,至少一个以 $^{\circ}C$ 表示的熔点, T_m ,和以克/立方厘米表示的密度, d ,其中 T_m 和 d 的数值对应于下列关系式:

$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2.$$

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n ,且特征在于以 J/g 表示的熔化热, ΔH ,及以最高 DSC 峰和最高 CRYSTAF 峰之间的温度差而定义的以 $^{\circ}C$ 表示的 ΔT ,其中 ΔT 与 ΔH 的数值具有下列关系式:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且高达 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^{\circ}C,$$

其中,该 CRYSTAF 峰是通过使用至少 5% 的累积聚合物而确定的,且如果少于 5% 的该聚合物具有可辨别的 CRTSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 $30^{\circ}C$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体特征在于在 300% 应变和 1 个周期下,以该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体的压塑膜测量的以%表示的弹性回复, Re ,且具有以克/立方厘米表示的密度, d ,其中当该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体无交联相时, Re 和 d 的数值满足下列关系式:

$Re > 1481-1629(d)$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中 Re 和 d 的数值满足下列关系式:

$Re > 1491-1629(d)$ 。

6. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中 Re 和 d 的数值满足下列关系式:

$Re > 1501-1629(d)$ 。

7. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中 Re 和 d 的数值满足下列关系式:

$Re > 1511-1629(d)$ 。

8. 一种组合物,包含:

(i) 至少一种乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体是嵌段共聚体,并且具有:

(a) 在使用 TREF 分级时,于 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于该级分具有至少 0.5 且高达 1 的嵌段指数,或

(b) 大于 0 且高达 1.0 的平均嵌段指数,和大于 1.3 的分子量分布, M_w/M_n , 及

(ii) 至少一种增粘剂。

9. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体具有在使用 TREF 分级时,于 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于该级分具有比在相同温度之间洗脱的相似的无规乙烯共聚体级分高至少 5% 的摩尔共聚单体含量,其中该相似的无规乙烯共聚体具有相同的共聚单体,且具有该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体的 10% 以内的熔体指数、密度和以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量。

10. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该乙烯/ C_3-C_{20} α -烯烃共聚体具有 25°C 时的储能模量, $G'(25^\circ\text{C})$, 和 100°C 时的储能模量, $G'(100^\circ\text{C})$, 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例为 1 : 1 至 9 : 1。

11. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该组合物是热熔体粘合剂组合物、压敏性粘合剂组合物,或热塑性标记组合物。

12. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该 C_3-C_{20} α -烯烃是苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯,或其混合物。

13. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该增粘剂以总组合物的 5 重量%至 70 重量%范围存在。

14. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该增粘剂具有等于或大于 80°C 的 R&B 软化点。

15. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,进一步包含选自增塑剂、蜡、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、流动助剂、偶合剂、交联剂、表面活性剂、溶剂,或其混合物的添加剂。

16. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该组合物具有至少 32°C 的剪切粘合破坏温度。

17. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该组合物具有至少 100N/dm 的与聚酯基材的 180° 剥离粘合性。

18. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物,其中该组合物是热熔体粘合剂,且该热熔体粘合剂组合物的 $G'(25^\circ\text{C})$ 为 1×10^3 至 $1 \times 10^6 \text{Pa}$ 。

19. 根据权利要求 18 所述的组合物, 其中该热熔体粘合剂组合物的 G' (25°C) 对 G' (75°C) 的比例为 1 : 1 至 110 : 1。

20. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中该组合物是热熔体粘合剂, 且该热熔体粘合剂组合物的剪切粘合破坏温度大于 82°C 。

21. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中该组合物是压敏性粘合剂, 该压敏性粘合剂组合物的剪切粘合破坏温度大于或等于 12°C 。

22. 一种包含由权利要求 11 所述的组合物涂覆的基材的制品。

23. 根据权利要求 22 所述的制品, 其中该制品是医药装置、绷带或卫生制品。

24. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物, 其中该乙烯 / C_3 - C_{20} α -烯烃共聚体具有 0.85 至 0.88g/cc 的密度。

25. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物, 其中该乙烯 / C_3 - C_{20} α -烯烃共聚体具有 0.86 至 0.875g/cc 的密度。

26. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物, 其中该乙烯 / C_3 - C_{20} α -烯烃共聚体具有根据 ASTM D-1238, 条件 190°C /2.16kg 测量的 5 至 50 克 /10 分钟的熔体指数。

27. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物, 其中该乙烯 / C_3 - C_{20} α -烯烃共聚体具有根据 ASTM D-1238, 条件 190°C /2.16kg 测量的 10 至 30 克 /10 分钟的熔体指数。

28. 根据权利要求 1 或 8 所述的组合物, 其中该乙烯 / C_3 - C_{20} α -烯烃共聚体以总组合物的 10 重量%至 50 重量%范围存在。

29. 根据权利要求 15 所述的组合物, 其中该增塑剂是矿物油、液体聚丁烯或其混合物。

由乙烯 / α - 烯烃共聚体制造的粘结剂和标记组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含至少一个乙烯 / α - 烯烃共聚体的组合物, 以及制备此组合物的方法, 以及在例如热熔体粘合剂、压敏性粘合剂及热塑性标记组合物中的应用中使用此组合物的方法。

背景技术

[0002] 粘合剂是一种能通过表面附着使固体材料 (例如, 粘合剂或基材) 固着在一起的物质。粘合剂从古代已被广泛使用。考古学家在公元前 4000 年的巴比伦以及在公元前 1500-1000 年间的埃及发现了作为粘合剂使用的物质的证据。第一个粘合剂专利是在约 1750 年在英国颁布的由鱼制成的胶。其后, 颁布了使用天然橡胶、动物骨骼、鱼、淀粉、奶蛋白或酪蛋白的粘合剂的专利。19 世纪后期的合成粘合剂的发展导致了許多合成粘合剂, 例如, 硝基纤维素、酚 - 甲醛树脂、尿素 - 甲醛树脂、环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、聚硅氧烷、聚氯丁二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚氰基丙烯酸酯、热熔体粘合剂, 及压敏性粘合剂。

[0003] 压敏性粘合剂 (PSA) 一般是当施加所需压力产生与粘合剂粘合时与粘合剂接合的粘合剂材料。PSA 可为永久性的或可移除的。可移除的 PSA 已广泛用于可再贴性的应用, 例如, 便利贴 (post-it note)。压敏性粘合剂一般是以聚合物、增粘剂及油为基础。某些普遍的 PSA 基于例如天然橡胶、合成橡胶 (例如, 苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR) 及 SIS)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯, 及聚 - α - 烯烃的聚合物。PSA 可以是基于溶剂的、基于水的, 或热熔体系统。

[0004] 在环境温度下, 热熔体粘合剂一般是固体材料, 其可被加热成熔体, 以便在冷却和固化时使粘合剂或基材固着在一起。在某些应用中, 若基材可忍受热, 可通过再次熔化热熔体粘合剂而分开接合的基材。热熔体粘合剂可用于纸产品、包装材料、层合式木板、厨房工作台面、交通工具、胶带、标签, 及各种一次性商品, 例如, 一次性尿片、医院用垫材、卫生棉, 及手术帘。这些热熔体粘合剂一般基于聚合物、增粘剂, 及蜡。某些普遍的热熔体粘合剂是基于包含乙烯基半结晶聚合物 (例如, 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 及线性低密度聚乙烯 (LLDPE))、苯乙烯嵌段共聚物 (SBC) (例如, 苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯 (SIS) 共聚物, 及苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 (SBS) 共聚物)、乙烯丙烯酸乙酯共聚物 (EEA), 及聚氨酯反应性粘合剂 (PUR) 的聚合物组分。热熔体粘合剂的一个所需性质是无液体载体, 由此去除与移除溶剂相关的昂贵方法。

[0005] 含有聚合物、增粘剂及任选的至少一个填料或颜料的某些组合物可作为热塑性标记组合物使用。聚合物可以由硅烷改性的石油树脂、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物、无规聚丙烯; 羧基改性的烃树脂、由酯改性的烃树脂、聚烯烃共聚物, 或其混合物。

[0006] 虽然可获得各种热熔体粘合剂、压敏性粘合剂, 及道路涂料, 但仍需要具改良性质的新型粘合剂组合物。

发明内容

[0007] 可通过本发明的不同方面满足上述需求。在一方面,本发明涉及包含至少一个乙烯/ α -烯烃共聚体及增粘剂的粘合剂组合物。在某些具体实施方案中,乙烯/ α -烯烃共聚体具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ,至少一个熔点 (T_m , °C) 及密度 (d , 克/立方厘米),其中, T_m 和 d 的数值对应于下列关系式:

$$[0008] \quad T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2.$$

[0009] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物内的乙烯/ α -烯烃共聚体具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ,且特征在于一个熔化热 (ΔH , J/g) 及一个以最高 DSC 峰及最高 CRYSTAF 峰之间温度差而定义的 ΔT (ΔT , °C),其中, ΔT 与 ΔH 的数值具有下列关系式:

$$[0010] \quad \text{对于 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且最高达 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$[0011] \quad \text{对于 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

[0012] 其中,使用至少 5% 的累积聚合物确定 CRYSTAF 峰,且如果少于 5% 的聚合物具有可鉴别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度是 30°C。

[0013] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物内的乙烯/ α -烯烃共聚体的特征在于,在 300% 应变及 1 周期下,以乙烯/ α -烯烃共聚体的压模成型膜测量的弹性回复 (Re , %),及密度 (d , 克/立方厘米),其中,当乙烯/ α -烯烃共聚体基本上无交联相时, Re 及 d 的数值满足下列关系式:

$$[0014] \quad Re > 1481 - 1629(d), Re > 1491 - 1629(d), Re > 1501 - 1629(d), \text{ 或 } Re > 1511 - 1629(d).$$

[0015] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物中的乙烯/ α -烯烃共聚体具有在使用 TREF 分级时于 40°C 和 130°C 之间洗提的分子级分,特征在于此级分具有比在相同温度之间洗提的相似的无规乙烯共聚体级分高至少 5% 的摩尔共聚单体含量,其中,所述相似的无规乙烯共聚体具有相同的共聚单体,且具有乙烯/ α -烯烃共聚体 10% 之内的熔体指数、密度及摩尔共聚单体含量(以整个聚合物为基准计)。

[0016] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物中的乙烯/ α -烯烃共聚体具有 25°C 时的储能模量, G' (25°C), 及 100°C 时的储能模量, G' (100°C), 其中, G' (25°C) 对 G' (100°C) 的比例是约 1 : 1 至约 9 : 1 的范围。

[0017] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物中的乙烯/ α -烯烃共聚体具有在使用 TREF 分级时于 40°C 和 130°C 之间洗提的分子级分,特征在于此级分具有至少 0.5 且最高达约 1 的嵌段指数。

[0018] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物中的乙烯/ α -烯烃共聚体具有大于 0 且最高达约 1.0 的平均嵌段指数,以及大于约 1.3 的分子量分布, M_w/M_n 。

[0019] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物是一种热熔体粘合剂、压敏性粘合剂,或热塑性标记组合物。

[0020] 在某些具体实施方案中,乙烯/ α -烯烃共聚体中的 α -烯烃是苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯,或其混合物。

[0021] 在某些具体实施方案中,此处提供的组合物中的乙烯/ α -烯烃共聚体具有约 500 至约 500,000 的数均分子量, M_n 。

[0022] 在某些具体实施方案中,根据 ASTM D-1238,条件 190°C /2.16kg 测量,乙烯/α-烯烃共聚体具有约 1 至约 5000 克/10 分钟,约 2 至约 2000 克/10 分钟,或约 5 至约 1500 克/10 分钟范围内的熔体指数。在其它的具体实施方案中,根据 ASTM D-1238,条件 190°C /2.16kg 测量,乙烯/α-烯烃共聚体具有约 0.1 至约 2000 克/10 分钟范围内的熔体指数。在某些具体实施方案中,根据 ASTM D-1238,条件 190°C /2.16kg 测量,乙烯/α-烯烃共聚体具有约 1 至约 1500 克/10 分钟,约 2 至约 1000 克/10 分钟,或约 5 至约 500 克/10 分钟范围内的熔体指数。在某些具体实施方案中,根据 ASTM D-1238,条件 190°C /2.16kg 测量,乙烯/α-烯烃共聚体具有约 5 至约 50 克/10 分钟,或约 10 至约 30 克/10 分钟范围内的熔体指数。

[0023] 在一个具体实施方案中,乙烯/α-烯烃共聚体的整体密度是约 0.85 至 0.88g/cc,或约 0.86 至 0.875g/cc。

[0024] 在某些具体实施方案中,此处提供的组合物中的乙烯/α-烯烃共聚体的范围是总组合物的约 10 重量%至约 50 重量%。在某些具体实施方案中,乙烯/α-烯烃共聚体是总组合物的约 15 重量%至约 30 重量%范围。

[0025] 在某些具体实施方案中,粘合剂组合物内的增粘剂的量是总组合物的约 5 重量%至约 70 重量%的范围。在某些具体实施方案中,增粘剂是以总组合物的约 20 重量%至约 70 重量%的范围存在。

[0026] 在某些具体实施方案中,增粘剂至少是天然及改性的树脂之一;天然或改性松脂的丙三醇或季戊四醇酯;天然萜烯的共聚物或三元共聚物;聚萜烯树脂,或氢化聚萜烯树脂;酚改性的萜烯树脂,或其氢化衍生物;脂肪族或环脂肪族的烃树脂,或其氢化衍生物;芳香族烃树脂,或其氢化衍生物;芳香族改性的脂肪族或环脂肪族的烃树脂,或其氢化衍生物;或其混合物。当增粘剂是脂肪族烃树脂时,其可具有至少 5 个碳原子。在某些具体实施方案中,增粘剂具有等于或大于 80°C 的 R&B 软化点。

[0027] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物包含选自增塑剂、油、蜡、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、流动助剂、偶合剂、交联剂、表面活性剂、溶剂,及其混合物的添加剂。在某些具体实施方案中,添加剂是增塑剂,例如,矿物油、液体聚丁烯,或其混合物。

[0028] 在某些具体实施方案中,组合物进一步包含蜡,例如,石油蜡、低分子量聚乙烯或聚丙烯、合成蜡、聚烯烃蜡、蜂蜡、蔬菜蜡、豆蜡、棕榈蜡、烛蜡,或具有大于 25°C 熔点的乙烯/α-烯烃共聚体。在某些具体实施方案中,蜡是具有约 400 至约 6,000 克/摩尔的数均分子量的低分子量聚乙烯或聚丙烯。蜡可以以总组合物的约 10 重量%至约 50 重量%或 20 重量%至约 40 重量%的范围存在。

[0029] 在某些具体实施方案中,组合物进一步包含抗氧化剂。抗氧化剂可以以总组合物的约 0 重量%至约 1 重量%,或约 0.05 重量%至约 0.75 重量%的范围存在。

[0030] 在某些具体实施方案中,组合物进一步包含填料。填料的量可为总组合物的最高达 80 重量%。填料可选自沙、滑石、白云石、碳酸钙、黏土、硅石、云母、硅灰石、长石、硅酸铝、氧化铝、水合氧化铝、玻璃珠材、玻璃珠、陶瓷微球、热塑性微球、重晶石、木屑,或其混合物。

[0031] 在某些具体实施方案中,此处提供的组合物具有至少 32°C,43°C,54°C 或 66°C 的

剪切粘合破坏温度。

[0032] 在某些具体实施方案中,组合物具有至少约 100N/dm 的与聚酯基材的 180° 剥离粘合性。在某些具体实施方案中,组合物具有大于 0.1 磅、大于 1.5 磅,或大于 3 磅的与不锈钢基材的 180° 剥离粘合性。在某些具体实施方案中,组合物具有大于 0.1 磅、大于 1.5 磅,或大于 3 磅的与聚丙烯基材的 180° 剥离粘合性。

[0033] 在某些具体实施方案中,组合物具有在 177°C 下约 500 至 50,000cp 的布鲁克费尔德 (Brookfield) 粘度。在某些具体实施方案中,组合物具有约 1×10^3 至约 1×10^6 Pa, 约 2×10^3 至约 5×10^5 Pa, 或约 1×10^4 至约 5×10^5 Pa 的 G' (25°C)。

[0034] 在某些具体实施方案中,此处提供的组合物的 G' (25°C) 对 G' (75°C) 的比例是约 1 : 1 至约 110 : 1, 约 1 : 1 至约 75 : 1, 约 1 : 1 至约 25 : 1, 约 1 : 1 至约 20 : 1, 约 1 : 1 至约 15 : 1, 约 1 : 1 至约 10 : 1, 约 1 : 1 至约 9 : 1, 约 1 : 1 至约 8 : 1, 约 1 : 1 至约 7 : 1, 约 1 : 1 至约 6 : 1, 约 1 : 1 至约 5 : 1, 或约 1 : 1 至约 4 : 1。

[0035] 在某些具体实施方案中,此处提供的粘合剂组合物的循环粘合力 (loop tack) 是大于约 0.5 磅,大于约 1 磅,或大于约 2 磅。

[0036] 在某些具体实施方案中,组合物具有大于约 130° F, 大于约 140° F, 或大于约 150° F 的热熔体粘合剂组合物的 SAFT。此处的某些组合物具有大于 180° F, 大于约 190° F, 或大于约 200° F 的 SAFT。在某些具体实施方案中,压敏性粘合剂组合物的 SAFT 是大于 54°C。在某些具体实施方案中,此处提供的压敏性粘合剂组合物的 SAFT 是大于或等于 90° F, 大于或等于 110° F, 大于或等于 130° F, 或大于或等于 150° F。在某些具体实施方案中,在约 25 至约 60°C 的温度下,压敏性粘合剂组合物的纤维撕裂是 100%。

[0037] 在某些具体实施方案中,此处提供的热塑性标记组合物进一步包含填料或颜料。填料可包含玻璃微球或玻璃珠。在某些具体实施方案中,热塑性标记组合物的形式是热熔体挤出道路标记、热熔体喷洒道路标记、热熔体手涂道路标记、上色的热熔体标记脚踏车道、仿真或训练用道路标记、预形成的挤出交通符号或带材、弹性及柔软性的运动 / 游乐园的表面标记、船上的安全标记,或反射交通安全涂层。

[0038] 在某些具体实施方案中,提供包含由此处所述的组合物涂覆的基材的制品。此制品选自胶带、标签、贴花、箱子、纸盒、托盘、医药装置、绷带,及卫生制品。

[0039] 在另一方面,本发明涉及制备组合物的方法,其包含:使乙烯 / α -烯烃共聚体与增粘剂掺合。乙烯 / α -烯烃共聚体是如上及其它处所描述。在某些具体实施方案中,此方法进一步包含掺合选自增塑剂、油、蜡、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、流动助剂、偶合剂、交联剂、表面活性剂、溶剂,及其混合物的添加剂。在某些具体实施方案中,添加剂是增塑剂或油。在某些具体实施方案中,添加剂是蜡。在某些具体实施方案中,添加剂是抗氧化剂。在某些具体实施方案中,添加剂是颜料。在某些具体实施方案中,添加剂是填料。在某些具体实施方案中,填料包含玻璃珠或玻璃微珠。

[0040] 本发明的另外方面及本发明的不同具体实施方案的特性及性质通过下列说明而变得明显。

附图说明

[0041] 图 1 显示了本发明聚合物 (以菱形表示) 与传统无规共聚物 (以圆形表示) 及齐

格勒-纳塔共聚物(以三角形表示)的熔点/密度关系。

[0042] 图 2 显示了各种聚合物的作为 DSC 熔化焓的函数的 Δ DSC-CRYSTAF 的图。菱形表示无规乙烯/辛烯共聚物;矩形表示聚合物实施例 1-4;三角形表示聚合物实施例 5-9;且圆形表示聚合物实施例 10-19。符号“X”表示聚合物实施例 A*-F*。

[0043] 图 3 显示了密度对由本发明共聚体(以矩形及圆形表示)及传统共聚物(以三角形表示,其是各种 Dow AFFINITY®聚合物)制成的非取向膜的弹性回复的作用。矩形表示本发明的乙烯/丁烯共聚物;且圆形表示本发明的乙烯/辛烯共聚物。

[0044] 图 4 是实施例 5(以圆形表示)及比较实施例 E* 及 F*(以符号“X”表示)的以 TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量对此级分的 TREF 洗提温度的图。菱形表示传统无规乙烯/辛烯共聚物。

[0045] 图 5 是实施例 5 的聚合物(曲线 1)及比较实施例 F*(曲线 2)的聚合物的以 TREF 分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量对此级分的 TREF 洗提温度的图;矩形表示实施例 F*,且三角形表示实施例 5。

[0046] 图 6 是比较的乙烯/1-辛烯共聚物(曲线 2)及丙烯/乙烯-共聚物(曲线 3)及以不同量的链穿梭剂制得的本发明的二乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲线 1)的为温度的函数的储能模量的对数的图。

[0047] 图 7 是显示某些本发明聚合物(以菱形表示)与某些已知聚合物比较时的 TMA(1mm)对弯曲模量的图。三角形表示各种 Dow VERSIFY®聚合物;圆形表示各种无规乙烯/苯乙烯共聚物;且矩形表示各种 Dow AFFINITY®聚合物。

[0048] 图 8 显示与比较实施例 L(以实心菱形表示)及 M(以“X”符号表示)相比较,实施例 32(以圆形表示)及 33(以空心矩形表示)的储能模量(G')对温度的作图。

[0049] 图 9 显示了与比较实施例 N(以实心圆形表示)、P(以实心矩形表示)及 Q(以实心菱形表示)相比较,实施例 34(以空心圆形表示)、35(以空心矩形表示)及 36(以空心菱形表示)的储能模量(G')对温度的图。

[0050] 图 10 显示了聚合物实施例 30 的 DSC 第二加热曲线。

[0051] 图 11 显示了聚合物实施例 31c 的 DSC 第二加热曲线。

[0052] 图 12 显示聚合物实施例 31d 的 DSC 第二加热曲线。

具体实施方式

[0053] 一般定义

[0054] “聚合物”意指通过使单体(相同或不同型式)聚合制得的聚合化合物。一般的术语“聚合物”包含术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”与“共聚体”。

[0055] “共聚体”意指通过聚合至少二种不同类型单体而制得的聚合物。一般术语“共聚体”包含术语“共聚物”(其一般是用以指由二种不同单体制备的聚合物)与术语“三元共聚物”(其一般是用以指由三种不同单体制备的聚合物)。其也包含通过聚合四种或更多种单体而制备的聚合物。

[0056] 术语“乙烯/ α -烯烃共聚体”一般指包含乙烯及具有 3 或更多个碳原子的 α -烯烃的聚合物。优选地,乙烯构成整个聚合物的主要摩尔分数,即,乙烯构成整个聚合物的至少约 50 摩尔%。更优选地,乙烯构成至少约 60 摩尔%,至少约 70 摩尔%,或至少约 80 摩

尔%，且整个聚合物的基本残余包含至少一个其它共聚单体，其优选是具有 3 或更多个碳原子的 α -烯烃。对于许多乙烯/辛烯共聚物，优选的组合物包含大于整个聚合物的约 80 摩尔%的乙烯含量，及整个聚合物的约 10 至约 15 摩尔%（优选约 15 至约 20）的辛烯含量。在某些具体实施方案中，乙烯/ α -烯烃共聚体不包含以低产量或以微量或以化学方法的副产物所制备的那些。虽然乙烯/ α -烯烃共聚体可与一种或多种聚合物掺合，如此制备的乙烯/ α -烯烃共聚体是基本上纯的，且一般构成聚合反应方法的反应产物的主要组分。

[0057] 乙烯/ α -烯烃共聚体包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的 α -烯烃共聚单体，特征在于二种或多种聚合单体单元的数个嵌段或链段在化学或物理性质上是不同的。即，乙烯/ α -烯烃共聚体是嵌段共聚体，优选是多嵌段的共聚体或共聚物。术语“共聚体”及“共聚物”在此可交换使用。在某些具体实施方案中，多嵌段共聚物可通过下列通式表示：

[0058] $(AB)_n$

[0059] 其中， n 是至少为 1，优选是大于 1 的整数，例如，2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100，或更高。“A”表示硬嵌段或链段，且“B”表示软嵌段或链段。优选地，A 及 B 是以基本上线性方式连接，其是与基本上分支或基本上星状的方式相反。在其它具体实施方案中，A 嵌段及 B 嵌段是沿聚合物链无规地分布。换言之，嵌段共聚物一般不具有如下的结构。

[0060] AAA-AA-BBB-BB

[0061] 在其它具体实施方案中，嵌段共聚物一般不具有包含不同共聚单体的第三种嵌段。在其它具体实施方案中，A 嵌段及 B 嵌段的每一个具有基本上无规分布于嵌段内的单体或共聚单体。换言之，A 嵌段或 B 嵌段皆不包含两个或更多的不同组成的次链段（或次嵌段），例如，端部链段，其具有与剩余嵌段基本上不同的组成。

[0062] 多嵌段聚合物通常上包含各种含量的“硬”及“软”链段。“硬”链段是指其间乙烯以大于约 95 重量%且优选大于约 98 重量%（以聚合物重量计）的量存在的聚合单元的嵌段。换言之，硬链段的共聚单体含量（非乙烯的单体的含量）少于约 5 重量%，且优选少于约 2 重量%（以聚合物重量计）。在某些具体实施方案中，硬链段包含所有或基本上所有的乙烯。另一方面，“软”链段是指其间共聚单体含量（非乙烯的单体的含量）大于约 5 重量%，优选大于约 8 重量%，大于约 10 重量%，或大于约 15 重量%（以聚合物重量计）的聚合单元的嵌段。在某些具体实施方案中，软链段的共聚单体含量可大于约 20 重量%，大于约 25 重量%，大于约 30 重量%，大于约 35 重量%，大于约 40 重量%，大于约 45 重量%，大于约 50 重量%，或大于约 60 重量%。

[0063] 软链段一般可以嵌段共聚体总重量的约 1 重量%至约 99 重量%存在于嵌段共聚体内，优选是嵌段共聚体总重量的约 5 重量%至约 95 重量%，约 10 重量%至约 90 重量%，约 15 重量%至约 85 重量%，约 20 重量%至约 80 重量%，约 25 重量%至约 75 重量%，约 30 重量%至约 70 重量%，约 35 重量%至约 65 重量%，约 40 重量%至约 60 重量%，或约 45 重量%至约 55 重量%。相反地，硬链段可以相似范围存在。可以通过由 DSC 或 NMR 获得的数据为基础计算软链段的重量百分率及硬链段的重量百分率。这些方法及计算公布于同时申请的美国专利申请系列号 ____（知道时补入），代理人档案编号 385063-999558，发明名称“乙烯/ α -烯烃嵌段共聚体”，于 2006 年 3 月 15 日申请，以 Colin L. P. Shan、Lonnie

Hazlitt 等人的名义,并且转让给 Dow Global Technologies Inc.,其公布内容在此被全部并入以供参考。

[0064] 如果使用,术语“结晶”是指拥有第一级转移或结晶熔点 (T_m) (通过差式扫描量热术 (DSC) 或同等技术测定) 的聚合物。此术语可与“半结晶”交换使用。术语“无定形”是指缺乏通过差式扫描量热术 (DSC) 或同等技术测定的结晶熔点的聚合物。

[0065] 术语“多嵌段共聚物”或“链段共聚物”是指含有两个或多个优选是以线性方式连接的化学上不同的区域或链段 (称为“嵌段”) 的聚合物,即,具有化学上不同的单元且对于聚合乙烯官能性是以尾对尾连接 (而非侧向或接枝方式) 的聚合物。在一个优选具体实施方案中,嵌段随着引入其内的共聚单体的量或型式、密度、结晶量、由此组合物的聚合物引起的结晶尺寸、立构规整度 (全同立构或间同立构) 的型式或程度、区域规则性或区域不规则性、分支量 (包含长链分支或超分支)、均质性,或任何其它化学或物理性质而不同。多嵌段共聚物特征在于由于制备共聚物的独特方法而造成的多分散稳定性指数 (PDI 或 M_w/M_n) 的独特分布、嵌段长度分布,和 / 或嵌段数量分布。更特别地,当以连续方法制备时,聚合物所需地拥有 1.7 至 2.9 的 PDI,优选 1.8 至 2.5,更优选 1.8 至 2.2,且最优选 1.8 至 2.1。当以间歇或半间歇方法制备时,聚合物拥有 1.0 至 2.9 的 PDI,优选 1.3 至 2.5,更优选 1.4 至 2.0,且最优选 1.4 至 1.8。

[0066] 在下列描述中,无论“约”或“大约”等字是否与其一起使用,此处公开的所有数值是约值。其可以有 1%、2%、5%,或有时,10 至 20% 的变化。当公布了具有下限 R^L 及上限 R^U 的数值范围时,落于此范围内的任何数值均被公布。特别地,在此范围内的下列数值被特别公布: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, 其中, k 是 1% 至 100% 范围的变量,且以 1% 为增量,即, k 是 1%、2%、3%、4%、5% ... 50%、51%、52% ... 95%、96%、97%、98%、99%,或 100%。另外,以如上定义的两个 R 值界定的任何数值范围也被特别公布。

[0067] 本发明的具体实施方案提供包含乙烯 α -烯烃共聚体及增粘剂树脂的组合物。组合物拥有适于各种应用的性质,特别是其间需要特定粘合水平的应用。适合应用的一些非限制性例子包含热熔体粘合剂、压敏性粘合剂、热塑性标记组合物等。优选地,乙烯 / α -烯烃共聚体是包含至少一个软嵌段及至少一个硬嵌段的多嵌段共聚物。

[0068] 在某些具体实施方案中,组合物具有至少 90° F (32°C),至少 110° F (43°C),至少 130° F (54°C),或至少 150° F (66°C) 的剪切粘合破坏温度 (SAFT)。SAFT 是组合物的上部服务温度 (upper service temperature) 的测量值,且可通过藉由 ASTM D4498 中所述方法确定,其在此被并入以供参考。在进一步的具体实施方案中,组合物具有至少约 100N/dm 的 180° 剥离粘合性。可通过使用压敏性胶带顾问委员会 (Pressure Sensitive Tape Council) (PSTC)-1 所述的方法 (其在此被并入以供参考) 使不锈钢结合至聚酯薄膜 (Mylar) 而测量组合物的 180° 剥离粘合性。

[0069] 在其它具体实施方案中,粘合剂组合物具有低熔体粘度,使得在不使溶剂或过量增塑剂包含于组合物下便能容易处理此组合物。通过 ASTM D3236 通过布鲁克费尔德 (Brookfield) 粘度计使用适当的转子在约 350° F (177°C) 温度下测量组合物的熔体粘度,其在此被并入以供参考。在某些具体实施方案中,根据 ASTM D3236 测量,组合物具有在约 177°C 下少于 20,000 泊,或在 177°C 下少于约 10,000,或在 177°C 下少于约 5,000 的熔体粘度。

[0070] 乙烯 / α - 烯烃共聚体

[0071] 用于本发明具体实施方案的乙烯 / α - 烯烃共聚体 (亦称为“本发明的共聚体”或“本发明的聚合物”) 包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的 α - 烯烃共聚单体, 特征在于两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段在化学或物理性质上是不同的 (嵌段共聚体), 优选是多嵌段共聚物。乙烯 / α - 烯烃共聚体特征在于一种或多种的如下所述的方面。

[0072] 在一方面, 在本发明具体实施方案中使用的乙烯 / α - 烯烃共聚体具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 及至少一个熔点 (T_m , °C) 及密度 (d , 克 / 立方厘米), 其中, 这些变量的数值对应于下列关系式:

[0073] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 且优选是

[0074] $T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$, 且更优选是

[0075] $T_m \geq -858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ 。

[0076] 该熔点 / 密度的关系图示于图 1 中。不同于传统的乙烯 / α - 烯烃的无规共聚物 (其熔点是随减少的密度而减少), 本发明共聚体 (以菱形表示) 显示基本上与密度无关的熔点, 特别是当密度介于约 0.87g/cc 至约 0.95g/cc 之间。例如, 当密度范围为 0.875g/cc 至约 0.945g/cc 时, 该聚合物的熔点介于约 110°C 至约 130°C 的范围。在某些具体实施方案中, 当密度范围是 0.875g/cc 至约 0.945g/cc 时, 该聚合物的熔点是约 115°C 至约 125°C 的范围。

[0077] 在另一方面, 乙烯 / α - 烯烃共聚体包含以聚合型式的乙烯及一种或多种的 α - 烯烃, 且特征在于以最高差式扫描量热术 (“DSC”) 峰的温度减去最高结晶化分析分级 (“CRYSTAF”) 峰的温度而定义的 ΔT (°C), 及熔化热 (J/g, ΔH), 且 ΔT 及 ΔH 满足下列关系式:

[0078] 对于 ΔH 最高达 130J/g 时,

[0079] $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 且优选是

[0080] $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 且更优选是

[0081] $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$ 。

[0082] 另外, 对于 ΔH 大于 130J/g 时 ΔT 等于或大于 48°C。使用至少 5% 的累积聚合物确定 CRYSTAF 峰 (即, 峰必须表示至少 5% 的累积聚合物), 且如果少于 5% 的聚合物具有可鉴别的 CRYSTAF 峰, 则 CRYSTAF 温度是 30°C, 且 ΔH 是熔化热的数值, 单位为 J/g。更优选地, 最高的 CRYSTAF 峰含有至少 10% 的累积聚合物。图 2 显示本发明聚合物及比较实施例的图式数据。通过仪器制备商提供的计算机绘图程序计算积分峰面积及峰温度。对于无规乙烯辛烯比较聚合物而显示的斜线相对应于方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

[0083] 在另一方面, 当使用温度上升洗提分级 (“TREF”) 分级时, 乙烯 / α - 烯烃共聚体具有在 40°C 与 130°C 间洗提的分子级分, 特征在于该级分具有比在相同温度间洗提的相似无规乙烯共聚体级分更高的, 优选高至少 5%, 更优选高至少 10% 的摩尔共聚单体含量, 其中, 相似的无规乙烯共聚体含有相同共聚单体, 且具有占嵌段共聚体 10% 之内的熔体指数、密度, 及摩尔共聚单体含量 (以整个聚合物计)。优选地, 相似的共聚体的 M_w/M_n 也占嵌段共聚体的 10% 之内, 和 / 或相似的共聚体具有占嵌段共聚体 10 重量% 之内的总共聚单体含量。

[0084] 在另一方面, 乙烯 / α - 烯烃共聚体特征在于, 在 300% 应变及 1 周期下, 对乙烯 / α - 烯烃共聚体的压模成型膜测量的弹性回复 (Re, %), 且具有密度 (d, 克 / 立方厘米), 其中, 当乙烯 / α - 烯烃共聚体基本上无交联相时, Re 及 d 的数值满足下列关系式:

[0085] $Re > 1481 - 1629(d)$; 且优选是

[0086] $Re \geq 1491 - 1629(d)$; 且更优选是

[0087] $Re \geq 1501 - 1629(d)$; 且更优选是

[0088] $Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

[0089] 图 3 显示密度对由某些本发明共聚体及传统无规共聚物制得的非取向膜的弹性回复的作用。对于相同密度, 本发明共聚体具有基本上较高的弹性回复。

[0090] 在某些具体实施方案中, 乙烯 / α - 烯烃共聚体具有高于 10MPa 的抗张强度, 优选是 ≥ 11 MPa 的抗张强度, 更优选是 ≥ 13 MPa 的抗张强度, 及 / 或在 11 厘米 / 分钟的十字头分离速率下至少 600% 的断裂伸长率, 更优选至少 700%, 高度优选至少 800%, 且最高度优选至少 900%。

[0091] 在其它具体实施方案中, 乙烯 / α - 烯烃共聚体具有 (1) 1 至 50 的储能模量比例, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, 优选是 1 至 20, 更优选是 1 至 10; 和 / 或 (2) 少于 80% 的 70°C 压缩变定, 优选少于 70%, 特别少于 60%, 少于 50%, 或少于 40%, 至低至 0% 的压缩变定。

[0092] 在另外的具体实施方案中, 乙烯 / α - 烯烃共聚体具有少于 80%, 少于 70%, 少于 60%, 或少于 50% 的 70°C 压缩变定。优选地, 共聚体的 70°C 压缩变定是少于 40%, 少于 30%, 少于 20%, 且可低至约 0%。

[0093] 在某些具体实施方案中, 乙烯 / α - 烯烃共聚体具有少于 85J/g 的熔化热, 和 / 或等于或少于 100 磅 / 英尺² (4800Pa) 的丸粒粘合强度, 优选等于或少于 50 磅 / 英尺² (2400Pa), 特别是等于或少于 5 磅 / 英尺² (240Pa), 及低至 0 磅 / 英尺² (0Pa)。

[0094] 在其它具体实施方案中, 乙烯 / α - 烯烃共聚体包含呈聚合型式的至少 50 摩尔 % 的乙烯, 且具有少于 80%, 优选少于 70% 或少于 60%, 最优选少于 40% 至 50%, 及低至接近 0% 的 70°C 压缩变定。

[0095] 在某些具体实施方案中, 多嵌段共聚物拥有符合 Schultz-Flory 分布 (而非泊松分布) 的 PDI。共聚物进一步特征在于具有多分散嵌段分布及多分散的嵌段尺寸分布, 且拥有最可能的嵌段长度分布。优选的多嵌段共聚物是含有 4 个或更多的嵌段或链段 (包含终端嵌段) 的那些。更优选地, 共聚物包含至少 5、10 或 20 个嵌段或链段 (包含终端嵌段)。

[0096] 可使用任何适合的技术测量共聚单体含量, 且优选基于核磁共振 (“NMR”) 光谱术的技术。另外, 对于具有相对较宽 TREF 曲线的聚合物或聚合物掺合物, 所需地先使用 TREF 将聚合物分级成多个级分, 每一级分具有 10°C 或更少的洗提温度范围。即, 每一洗提级分具有 10°C 或更少的收集温度窗。使用此技术, 该嵌段共聚体具有至少一个比相似共聚体的相对应级分更高的摩尔共聚单体含量的此级分。

[0097] 在另一方面, 本发明聚合物是烯烃共聚体, 优选是包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体, 特征在于两个或更多聚合单体单元的多嵌段 (即, 至少两个嵌段) 或链段在化学或物理性质上不同 (嵌段共聚体), 最优选多嵌段共聚物, 该嵌段共聚体具有在 40°C 与 130°C 之间洗提的峰 (但非仅一个分子级分) (但未收集和 / 或分离个别级分), 特征在于, 当使用半极大处全宽度 (FWHM) 面积计算展开时, 该峰具有通过红外线光谱

术估算的共聚单体含量,具有比在相同洗提温度及使用半极大处全宽度 (FWHM) 面积计算展开时的相似无规乙烯共聚体峰者更高,优选是高至少 5%,更优选是高至少 10% 的平均摩尔共聚单体含量,其中,该相似的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体,且具有占嵌段共聚体 10% 之内的熔体指数、密度,及摩尔共聚单体含量 (以整个聚合物计)。优选地,相似的共聚体的 M_w/M_n 也是嵌段共聚体的 10% 之内,和 / 或相似的共聚体具有嵌段共聚体 10% 内的总共聚单体含量。半极大处全宽度 (FWHM) 计算是来自 ATREF 红外线检测器的甲基对亚甲基回应面积 $[CH_3/CH_2]$ 的比例为基础,其中,从基线鉴别最高峰,然后决定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测得的分布,FWHM 面积被定义为 T_1 及 T_2 间的曲线下的面积,其中,在 ATREF 峰的左右,通过使峰高度除以 2,然后绘制与基线水平的线,该线与 ATREF 曲线的左右部份相交而确定 T_1 及 T_2 点。使用无规乙烯 / α - 烯烃共聚物,由 NMR 对 TREF 峰的 FWHM 面积比例绘制共聚单体含量而形成共聚单体含量的校正曲线。对于此红外线方法,对感兴趣的相同共聚单体型式产生校正曲线。可通过参考校正曲线使用 TREF 峰的其 FWHM 甲基:亚甲基面积比例 $[CH_3/CH_2]$ 而确定本发明聚合物的 TREF 峰的共聚单体含量。

[0098] 可使用任何适合技术测量共聚单体含量,且优选以核磁共振 (NMR) 光谱术为基础的技术。使用此技术,该嵌段共聚体具有比相应相似共聚体更高的摩尔共聚单体含量。

[0099] 优选地,对于乙烯及 1- 辛烯的共聚体,嵌段共聚体具有的在 40 与 130 °C 间洗提的 TREF 级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T+20.07$ 的量,更优选大于或等于 $(-0.2013)T+21.07$ 的量,其中, T 是被比较的 TREF 级分的峰洗提温度的数值,以 °C 测量。

[0100] 图 4 图示了乙烯及 1- 辛烯的嵌段共聚体的具体实施方案,其中,若干相似的乙烯 / 1- 辛烯共聚体 (无规共聚物) 的共聚单体含量对 TREF 洗提温度的作图符合 $(-0.2013)T+20.07$ 的线 (实线)。方程式 $(-0.2013)T+21.07$ 的线以虚线描述。也描述了本发明的若干嵌段乙烯 / 1- 辛烯共聚体 (多嵌段共聚物) 的级分的共聚单体含量。所有嵌段共聚体级分具有比在相等洗提温度的任一线明显更高的 1- 辛烯含量。此结果是本发明共聚体的特征,且被认为是由于聚合物链内不同嵌段存在的结果,其具有结晶及无定形性质。

[0101] 图 5 图示了如下探讨的实施例 5 及比较实施例 F* 的聚合物级分的 TREF 曲线及共聚单体含量。两个聚合物的从 40 至 130 °C (优选 60 °C 至 95 °C) 洗提的峰被分级成三部份,每一部份在少于 10 °C 的温度范围上洗提。实施例 5 的实际数据以三角形表示。本领域技术人员了解,对于含有不同共聚单体的共聚体可以构建适合的校正曲线,且用作比较的线符合从相同单体的相似共聚体 (优选使用茂金属或其它均质催化剂组合物制得的无规共聚物) 获得的 TREF 值。本发明的共聚体特征在于比从校正曲线在相同 TREF 洗提温度所确定的值更大的摩尔共聚单体含量,优选大至少 5%,更优选大至少 10%。

[0102] 除此处所述的如上各方面及性质外,本发明聚合物特征可在于一个或多个额外特性。在一方面,本发明聚合物是烯烃共聚体,优选包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体,特征在于两个或更多聚合单体单元的多嵌段或链段在化学或物理性质上是不同的 (嵌段共聚体),最优选多嵌段共聚物,当使用 TREF 增量分馏时,该嵌段共聚体具有在 40 °C 与 130 °C 间洗提的分子级分,特征在于该级分具有比在相同温度间洗提的相似无规乙烯共聚体级分更高,优选高至少 5%,更优选高至少 10、15、20 或 25% 的摩尔共聚单体含量,其中,该相似的无规乙烯共聚体包含相同共聚单体,优选地,其是相同的共聚单体,及占嵌段共聚体 10% 之内的熔体指数、密度,及摩尔共聚单体含量 (以整个聚合物计)。优选

地,相似共聚体的 M_w/M_n 也占嵌段共聚体的10%之内,和/或相似的共聚体具有占嵌段共聚体10重量%之内的总共聚单体含量。

[0103] 优选地,上述共聚体是乙烯及至少一个 α -烯烃的共聚体,特别是具有约0.855至约0.935克/厘米³的整体聚合物密度的那些共聚体,且更特别是具有多于约1摩尔%共聚单体的聚合物,嵌段共聚体具有的在40及130℃间洗提的TREF级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.1356)T+13.89$ 的量,更优选大于或等于 $(-0.1356)T+14.93$ 的量,且最优选大于或等于 $(-0.2013)T+21.07$ 的量,其中,T是被比较的TREF级分的峰ATREF洗提温度数值,以℃测量。

[0104] 优选地,对于上述的乙烯及至少一个 α -烯烃的共聚体,特别是具有约0.855至约0.935克/厘米³的整体聚合物密度的那些共聚体,且更特别是具有多于约1摩尔%共聚单体的聚合物,嵌段共聚体具有的在40及130℃间洗提的TREF级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T+20.07$ 的量,更优选大于或等于 $(-0.2013)T+21.07$ 的量,其中,T是被比较的TREF级分的峰洗提温度的数值,以℃测量。

[0105] 在另一方面,本发明聚合物是烯烃共聚体,优选地包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体,特征在于二个或更多聚合单体单元的多嵌段或链段在化学或物理性质上是不同的(嵌段共聚体),最优选多嵌段共聚物,当使用TREF增量分馏时,该嵌段共聚体具有在40℃与130℃间洗提的分子级分,特征在于每一级分具有至少约6摩尔%的共聚单体含量,具有大于约100℃的熔点。对于具有约3摩尔%至约6摩尔%的共聚单体含量的那些级分,每一级分具有约110℃或更高的DSC熔点。更优选地,具有至少1摩尔%共聚单体的所述聚合物级分具有相对应于如下方程的DSC熔点:

[0106] $T_m \geq (-5.5926)(\text{级分内共聚单体的摩尔}\%) + 135.90$ 。

[0107] 在另一方面,本发明聚合物是烯烃共聚体,优选地是包含呈聚合型式的乙烯及一种或多种可共聚合的共聚单体,特征在于具两个或更多聚合单体单元的多嵌段或链段在化学或物理性质上是不同的(嵌段共聚体),最优选是多嵌段共聚物,当使用TREF增量分馏时,该嵌段共聚体具有在40℃与130℃间洗提的分子级分,特征在于每一级分具有大于或等于约76℃的ATREF洗提温度,具有相对应于下列方程的通过DSC测量的熔体焓(熔化热):

[0108] 熔化热(J/gm) $\leq (3.1718)(\text{ATREF洗提温度, } ^\circ\text{C}) - 136.58$ 。

[0109] 当使用TREF增量分馏时,本发明的嵌段共聚体具有在40℃及130℃间洗提的分子级分,特征在于,通过DSC测量,具有在40℃且少于约76℃间的ATREF洗提温度的每一级分具有相对应于下列方程的熔体焓(熔化热):

[0110] 熔化热(J/gm) $\leq (1.1312)(\text{ATREF洗提温度, } ^\circ\text{C}) + 22.97$ 。

[0111] 通过红外线检测器测量ATREF峰共聚单体组成

[0112] 可使用从Polymer Char,巴伦西亚,西班牙(<http://www.polymerchar.com/>)购得的IR4红外线检测器测量TREF峰的共聚单体组成。

[0113] 检测器的“组成模式”配备测量感应器(CH_2)及组成感应器(CH_3),其是2800-3000厘米⁻¹区域内的固定式窄谱带红外线过滤器。测量感应器检测聚合物上亚甲基(CH_2)碳(其直接涉及溶液内的聚合物浓度),而组成检测器检测聚合物的甲基(CH_3)。组成讯号(CH_3)除以测量讯号(CH_2)的数学比例对溶液内测量的聚合物的共聚单体含量具敏感性,且使用

已知乙烯 α -烯烃共聚物标准物校正其回应。

[0114] 当与 ATREF 仪器使用时,检测器提供 TREF 方法期间洗提聚合物的浓度 (CH_2) 及组成 (CH_3) 讯号响应。可通过测量具有已知共聚单体含量 (优选通过 NMR 测量) 的聚合物的 CH_3 对 CH_2 的面积比例而产生聚合物特定校正。可通过应用个别 CH_3 及 CH_2 响应的面积比例的参考校正而估算聚合物的 ATREF 峰的共聚单体含量 (即, CH_3/CH_2 面积比例对共聚单体含量)。

[0115] 可以在应用适当基线后,使用半极大处全宽度 (FWHM) 计算积分来自 TREF 色谱的个别讯号响应以计算峰的面积。半极大处全宽度的计算是以 ATREF 红外线检测器的甲基对亚甲基回应面积比例 [CH_3/CH_2] 为基础,其中,从基线鉴别最高峰,然后,确定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布,FWHM 面积定义为 T1 与 T2 间曲线下的面积,其中,T1 及 T2 是在 ATREF 峰的左右,通过使峰高度除以 2,然后绘制一条与基线呈水平的线,该线与 ATREF 曲线的左右部份相交而确定的点。

[0116] 在此 ATREF 红外线方法中应用红外线光谱术测量聚合物的共聚单体含量原则上相似于下列参考文献中所述的 GPC/FTIR 系统:Markovich, Ronald P.;Hazlitt, Lonnie G.;Smith, Linley;“Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers (用于描述基于乙烯的聚烯烃共聚物的凝胶渗透色谱术-傅立叶转换红外线光谱术的发展)”,Polymeric Materials Science and Engineering(1991),65, 98-100;及 Deslauriers, P. J.;Rohlfing, D. C.;Shieh, E. T.;“Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR) (使用尺寸排除色谱术及傅立叶转换红外线光谱术 (SEC-FTIR) 量化乙烯-1-烯烃共聚物内的短链分支微结构)”,Polymer(2002),43,59-170,二者在此皆被全部并入以供参考。

[0117] 在其它具体实施方案中,本发明的乙烯/ α -烯烃共聚体特征在于大于 0 且最高达约 1.0 的平均嵌段指数 (ABI),及大于约 1.3 的分子量分布 (M_w/M_n)。平均嵌段指数 (ABI) 是从 20°C 和 110°C (5°C 增量) 的制备的 TREF 获得的每一聚合物级分嵌段指数 (“BI”) 的重量平均:

$$[0118] \quad \text{ABI} = \sum (w_i \text{BI}_i)$$

[0119] 其中, BI_i 是在制备的 TREF 中获得的本发明乙烯/ α -烯烃共聚体的第 i 级分的嵌段指数,和 w_i 是第 i 级分的重量%。

[0120] 对于每一聚合物级分,通过下列两个方程式 (二者皆产生相同 BI 值) 之一定义 BI:

$$[0121] \quad \text{BI} = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } \text{BI} = -\frac{\text{Ln}P_x - \text{Ln}P_{x0}}{\text{Ln}P_A - \text{Ln}P_{AB}}$$

[0122] 其中, T_x 是第 i 级分的制备的 ATREF 洗提温度 (优选以凯尔文表示), P_x 是第 i 级分的乙烯摩尔分率,其可通过如上所述的 NMR 或 IR 测量。 P_{AB} 是整个乙烯/ α -烯烃共聚体 (分级前) 的乙烯摩尔分率,其也可通过 NMR 或 IR 测量。 T_A 及 P_A 是纯“硬链段” (其指共聚体的结晶链段) 的 ATREF 洗提温度及乙烯摩尔分率。以第一级近似法,若“硬链段”的实际值不可获得时, T_A 及 P_A 值设定为高密度聚乙烯均聚物的那些值。对于此处进行的计算, T_A

是 372°K , P_A 是 1。

[0123] T_{AB} 是相同组成且具有 P_{AB} 乙烯摩尔分率的无规共聚物的 ATREF 温度。可通过下列方程计算 T_{AB} ：

$$[0124] \quad \ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$

[0125] 其中, α 及 β 是可通过使用数种已知无规乙烯共聚物校正而确定的常量。需注意 α 及 β 可随仪器而改变。另外, 需要使用感兴趣的聚合物组成以及在和级分相似的分子量范围内产生其本身的校正曲线。具有轻微分子量作用。如果通过相似分子量范围获得校正曲线, 此作用基本上被忽略。在某些具体实施方案中, 无规乙烯共聚物满足下列关系式：

$$[0126] \quad \ln P = -237.83 / T_{ATREF} + 0.639$$

[0127] T_{X0} 是相同组成且具有 P_X 乙烯摩尔分率的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{X0} 可由 $\ln P_X = \alpha / T_{X0} + \beta$ 计算。相反地, P_{X0} 是相同组成且具有 T_X 的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分率, 其可由 $\ln P_{X0} = \alpha / T_X + \beta$ 计算。

[0128] 一旦获得每一制备的 TREF 级分的嵌段指数 (BI), 可计算整个聚合物的重量平均嵌段指数 (ABI)。在某些具体实施方案中, ABI 大于 0 但少于约 0.3, 或约 0.1 至约 0.3。在其它具体实施方案中, ABI 是大于约 0.3 且最高达约 1.0。优选地, ABI 应为约 0.4 至约 0.7, 约 0.5 至约 0.7, 或约 0.6 至约 0.9 的范围。在某些具体实施方案中, ABI 是约 0.3 至约 0.9, 约 0.3 至约 0.8, 或约 0.3 至约 0.7, 约 0.3 至约 0.6, 约 0.3 至约 0.5, 或约 0.3 至约 0.4 的范围。在其它具体实施方案中, ABI 是约 0.4 至约 1.0, 约 0.5 至约 1.0, 或约 0.6 至约 1.0, 约 0.7 至约 1.0, 约 0.8 至约 1.0, 或约 0.9 至约 1.0 的范围。

[0129] 本发明乙烯 / α -烯烃共聚体的另一特征是本发明乙烯 / α -烯烃共聚体包含至少一种可通过制备的 TREF 获得的聚合物级分, 其中, 此级分具有大于约 0.1 且最高达约 1.0 的嵌段指数, 及大于约 1.3 的分子量分布 (M_w/M_n)。在某些具体实施方案中, 此聚合物级分具有大于约 0.6 且最高达约 1.0, 大于约 0.7 且最高达约 1.0, 大于约 0.8 且最高达约 1.0, 或大于约 0.9 且最高达约 1.0 的嵌段指数。在其它具体实施方案中, 此聚合物级分具有大于约 0.1 且最高达约 1.0, 大于约 0.2 且最高达约 1.0, 大于约 0.3 且最高达约 1.0, 大于约 0.4 且最高达约 1.0, 或大于约 0.4 且最高达约 1.0 的嵌段指数。在其它具体实施方案中, 此聚合物级分具有大于约 0.1 且最高达约 0.5, 大于约 0.2 且最高达约 0.5, 大于约 0.3 且最高达约 0.5, 或大于约 0.4 且最高达约 0.5 的嵌段指数。在其它具体实施方案中, 此聚合物级分具有大于约 0.2 且最高达约 0.9, 大于约 0.3 且最高达约 0.8, 大于约 0.4 且最高达约 0.7, 或大于约 0.5 且最高达约 0.6 的嵌段指数。

[0130] 对于乙烯及 α -烯烃的共聚物, 本发明聚合物优选地拥有 (1) 至少 1.3 (更优选至少 1.5, 至少 1.7, 或至少 2.0, 且最优选至少 2.6), 最高达 5.0 的最大值 (更优选最高达 3.5 的最大值, 特别是最高达 2.7 的最大值) 的 PDI; (2) 80J/g 或更少的熔化热; (3) 至少 50 重量% 的乙烯含量; (4) 少于 -25°C (更优选少于 -30°C) 的玻璃转变温度 (T_g); 和 / 或 (5) 仅一个 T_m 。

[0131] 另外, 本发明聚合物可以 (单独或与此处所公布的任何其它性质结合) 具有在 100°C 下的储能模量 (G'), 使得 $\log(G')$ 大于或等于 400kPa, 优选大于或等于 1.0MPa。另外, 本发明聚合物拥有作为 0 至 100°C 温度范围的函数的相对较平直的储能模量 (示于图 6 中), 这是嵌段共聚物的特征, 且对于烯烃共聚物 (特别是乙烯及一种或多种 C_{3-8} 脂肪族

α -烯烃的共聚物)是未知的。(本文中的术语“相对较平直”是指在 50 与 100℃间(优选是 0 与 100℃间) $\log G'$ (帕斯卡)以少于一级的量减少)

[0132] 本发明共聚体进一步特征在于,在至少 90℃的温度时的 1mm 热机械分析透入深度,及 3kpsi (20MPa) 至 13 kpsi (90MPa) 的弯曲模量。或者,本发明共聚体可具有在至少 104℃的温度时的 1mm 热机械分析透入深度,及至少 3kpsi (20MPa) 的弯曲模量。其特征具有具有少于 90mm³ 的耐磨性(或体积损失)。图 7 显示了本发明聚合物与其它已知聚合物相比较的 TMA (1mm) 对弯曲模量。本发明聚合物具有比其它聚合物显著良好的弹性-耐热性平衡。

[0133] 另外,乙烯/ α -烯烃共聚体可具有 0.01 至 2000 克/10 分钟,优选是 0.01 至 1000 克/10 分钟,更优选是 0.01 至 500 克/10 分钟,且特别是 0.01 至 100 克/10 分钟的熔体指数 (I_2)。在某些具体实施方案中,乙烯/ α -烯烃共聚体具有 0.01 至 10 克/10 分钟,0.5 至 50 克/10 分钟,1 至 30 克/10 分钟,1 至 6 克/10 分钟,或 0.3 至 10 克/10 分钟的熔体指数 (I_2)。在某些具体实施方案中,乙烯/ α -烯烃共聚体的熔体指数是 1 克/10 分钟,3 克/10 分钟,或 5 克/10 分钟。

[0134] 聚合物可具有 1,000 克/摩尔至 5,000,000 克/摩尔,优选是 1000 克/摩尔至 1,000,000 克/摩尔,更优选是 10,000 克/摩尔至 500,000 克/摩尔,且特别是 10,000 克/摩尔至 300,000 克/摩尔的分子量 (M_w)。本发明聚合物的密度可为 0.80 至 0.99 克/厘米³,且对于含乙烯的聚合物优选是 0.85 克/厘米³ 至 0.97 克/厘米³。在某些具体实施方案中,乙烯/ α -烯烃聚合物的密度范围是 0.860 至 0.925 克/厘米³,或 0.867 至 0.910 克/厘米³。

[0135] 制备该聚合物的方法已描述于下列专利申请案:美国临时申请案第 60/553,906 号案,2004 年 3 月 17 日申请;美国临时申请案第 60/662,937 号案,2005 年 3 月 17 日申请;美国临时申请案第 60/662,939 号案,2005 年 3 月 17 日申请;美国临时申请案第 60/5662938 号案,2005 年 3 月 17 日申请;PCT 申请案第 PCT/US2005/008916 号案,2005 年 3 月 17 日申请;PCT 申请案第 PCT/US2005/008915 号案,2005 年 3 月 17 日申请;及 PCT 申请案第 PCT/US2005/008917 号案,2005 年 3 月 17 日申请,其在此被完全并入以供参考。例如,一种该方法,包含使乙烯及任选的一种或多种非乙烯的可加成聚合的单体在加成聚合反应条件下与包含下述的催化剂组合物接触:

[0136] 通过混合下述而形成的混合物或反应产物:

[0137] a. 具有高共聚单体结合指数 (incorporation index) 的第一烯烃聚合反应催化剂,

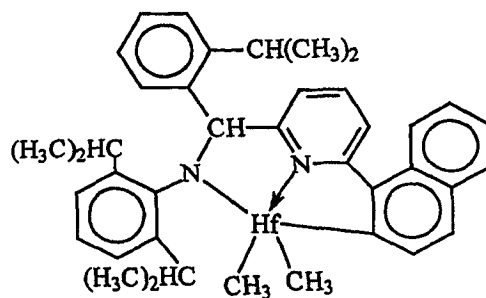
[0138] b. 具有比催化剂 (A) 的共聚单体结合指数 (incorporation index) 少 90%,优选少 50%,最优选少于 5% 的共聚单体结合指数 (incorporation index) 的第二烯烃聚合反应催化剂,及

[0139] c. 链穿梭剂。

[0140] 代表性的催化剂及穿梭剂如下。

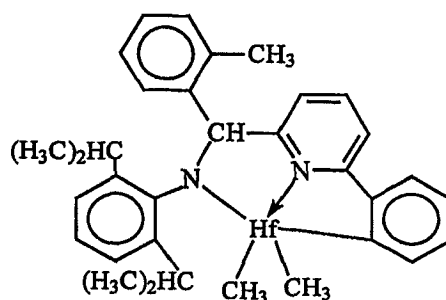
[0141] 催化剂 (A1) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 钪二甲基,根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024 (2003 年 5 月 2 日申请) 及 W004/24740 的教导制备。

[0142]



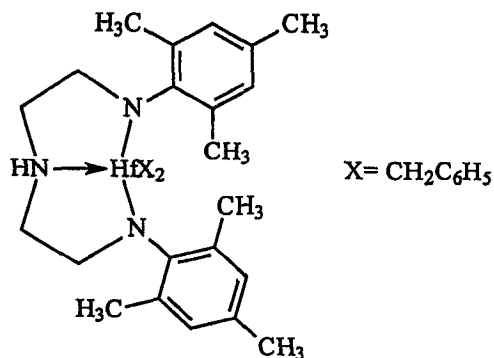
[0143] 催化剂 (A2) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003 年 5 月 2 日申请) 及 W004/24740 的教示制备。

[0144]



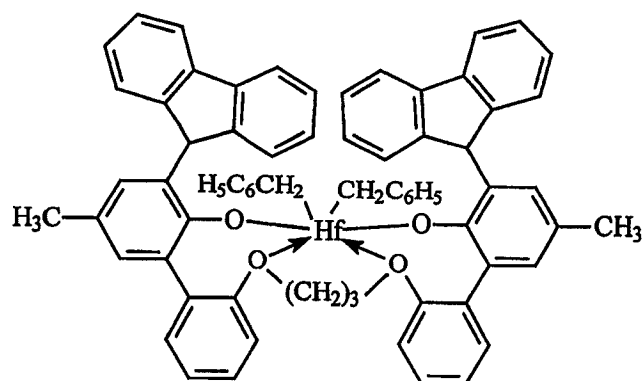
[0145] 催化剂 (A3) 是双 [N, N'-(2,4,6-三(甲基苯基)酰胺基)乙二胺] 铪二苯甲基。

[0146]



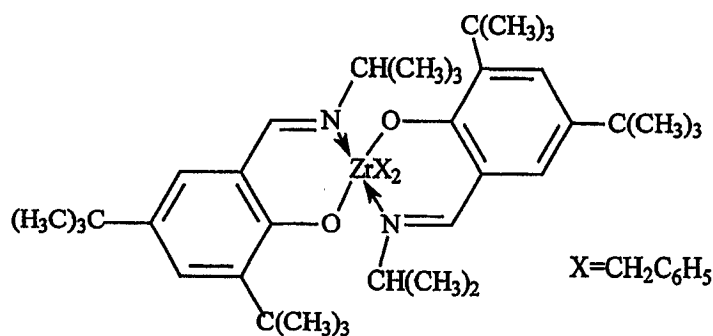
[0147] 催化剂 (A4) 是双 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基) 环己烷-1,2-二基铪 (IV) 二苯甲基, 基本根据 US-A-2004/0010103 的教示制备。

[0148]



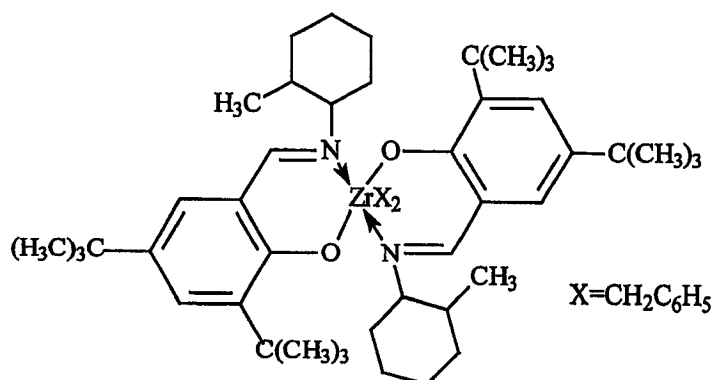
[0149] 催化剂 (B1) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基(immino))甲基)(2-氧基)锆二苯甲基

[0150]



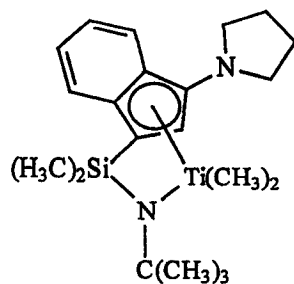
[0151] 催化剂 (B2) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)-亚胺基)甲基)(2-氧基)锆二苯甲基

[0152]



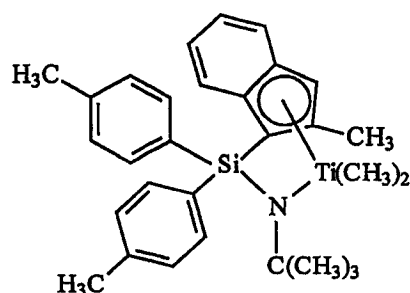
[0153] 催化剂 (C1) 是 (叔丁基酰胺基)二甲基(3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)硅烷钛二甲基,基本上根据 USP 6,268,444 号案的技术制备:

[0154]



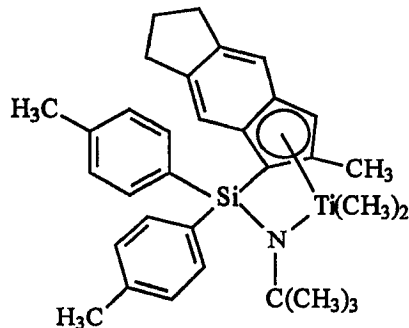
[0155] 催化剂 (C2) 是 (叔丁基酰胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茛-1-基) 硅烷钛二甲基, 基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备:

[0156]



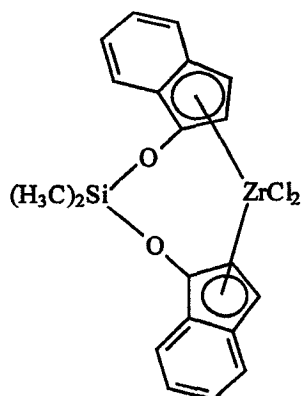
[0157] 催化剂 (C3) 是 (叔丁基酰胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-茛基 (indacen)-1-基) 硅烷钛二甲基, 基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备:

[0158]



[0159] 催化剂 (D1) 是双 (二甲基二硅氧烷) (茛-1-基) 锆二氯化物, 购自 Sigma-Aldrich:

[0160]



[0161] 穿梭剂 使用的穿梭剂包含二乙基锌、二（异丁基）锌、二（正己基）锌、三乙基铝、三辛基铝、三乙基镓、异丁基铝双（二甲基（叔丁基）硅氧烷）、异丁基铝双（二（三甲基甲硅烷基）酰胺）、正辛基铝二（吡啶-2-甲氧化物）、双（正十八烷基）异丁基铝、异丁基铝双（二（正戊基）酰胺）、正辛基铝双（2,6-二-叔丁基苯氧化物、正-辛基铝二（乙基（1-萘基）酰胺）、乙基铝双（叔丁基二甲基硅氧化物）、乙基铝二（双（三甲基甲硅烷基）酰胺）、乙基铝双（2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺）、正辛基铝双（2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环戊烷酰胺）、正辛基铝双（二甲基（叔丁基）硅氧化物、乙基锌（2,6-二苯基苯氧化物）、及乙基锌（叔丁氧化物）。

[0162] 优选地，前述方法是采用连续溶液方法的形式，使用不能相互转化的数种催化剂形成嵌段共聚物，特别是多嵌段共聚物，优选是两种或更多种单体（特别是乙烯及 C_{3-20} 烯烃或环烯烃，且最特别是乙烯及 C_{4-20} α -烯烃）的线性多嵌段共聚物。即，催化剂是在化学上是不同的。在连续溶液聚合反应条件下，此方法理想地适于以高单体转化率聚合单体混合物。在这些聚合反应条件下，与链生长相比，从链穿梭剂至催化剂的穿梭变得有利，且以高效率形成多嵌段共聚物（特别是线性多嵌段共聚物）。

[0163] 本发明共聚体可区别于通过依序的单体添加、流动性催化剂、阴离子性或阳离子性活聚合反应技术制备的传统无规共聚物、聚合物的物理掺合物，及嵌段共聚物。特别地，与相等结晶性或模量的相同单体及单体含量的无规共聚物相比，本发明共聚体具有较好（较高）的耐热性（以熔点测量）、较高的 TMA 透入温度、较高的高温抗张强度，和 / 或较高的高温转矩储能模量（通过动态机械分析确定）。与含有相同单体及单体含量的无规共聚物相比，本发明共聚体具有较低的压缩变定（特别是在高温时）、较低的应力松弛、较高的耐蠕变性、较高的撕裂强度、较高的抗粘连性、由于较高结晶化（固化）温度造成的较快的建立（setup）、较高回复性（特别是在高温时）、较好的耐磨性、较高的回缩力，及较好的油及填料接受性。

[0164] 本发明共聚体也展现独特的结晶化及分支分布的关系。即，本发明共聚体在使用 CRYSTAF 及 DSC 测量的最高峰温度（其是熔化热的函数）间具有相对较大的差异，特别是与相等整体密度的含有相同单体及单体水平的无规共聚物或聚合物的物理掺合物（例如，高密度聚合物和较低密度共聚物的掺合物）相比时。认为本发明共聚体的独特特征是由于聚合物主干内嵌段中的共聚单体的独特分布。特别地，本发明共聚体可包含交错的具有不同共聚单体含量的嵌段（包含均聚物嵌段）。本发明共聚体也可包含具有不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量和 / 或嵌段尺寸的分布，其是 Schultz-Flory 型分布。此外，本发明共聚体也具有独特的峰熔点及结晶温度分布，其实质上与聚合物密度、模量及形态无关。在以优选具体实施方案中，聚合物的微结晶顺序证明区别于无规或嵌段共聚物的特性球晶及薄片，即使在少于 1.7 或甚至少于 1.5，低至少于 1.3 的 PDI 值时。

[0165] 另外，可使用影响嵌段程度或水平的技术制备本发明共聚体。即，可通过控制催化剂及穿梭剂的比例及型式以及聚合反应温度及其它聚合反应变量而改变每一聚合物嵌段或链段的共聚单体的量及长度。此现象的惊人益处是发现当嵌段度增加时，所形成聚合物的光学性质、撕裂强度，及高温回复性质得以改善。特别地，当聚合物的平均嵌段数增加时，浊度减少，而清晰度、撕裂强度及高温回复性质增加。通过选择具有所需链转移能力（高穿梭速率和低链终止水平）的穿梭剂及催化剂的组合，可有效地抑制其它型式的聚合物终

止。因此,在根据本发明具体实施方案的乙烯/ α -烯烃共聚单体混合物的聚合反应中观察到极少(若有的话)的 β -氢化物去除,且形成的结晶嵌段是高度(或基本上完全)的线性,拥有极少或无长链分支。

[0166] 可依据本发明具体实施方案任选地制备具有高结晶链端部的聚合物。在弹性体的应用中,降低以无定形嵌段终止的聚合物量会降低结晶区域上的分子间稀释作用。可通过选择对氢或其它链终止剂具适当响应的链穿梭剂及催化剂而获得此结果。特别地,若产生高结晶性聚合物的催化剂比产生较低结晶性聚合物链段(例如,通过较高共聚单体合并,区域误差,或无规立构聚合物的形成)的聚合物更易于链终止(例如,通过使用氢),高度结晶的聚合物链段会优先位于聚合物的终端部分。不仅形成的端基结晶,而且在终止时,形成高结晶性聚合物的催化剂位点再次可用于再次引发聚合物形成。因此,起始形成的聚合物是另一高结晶性的聚合物链段。因此,形成的多嵌段共聚物的两端优先地是高结晶性。

[0167] 用于本发明具体实施方案的乙烯/ α -烯烃共聚体优选是乙烯与至少一个 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚体。乙烯与 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚物是特别优选的。共聚体可进一步包含 C_4 - C_{18} 二烯烃和/或烯基苯。用于与乙烯进行聚合反应的适当的不饱和共聚单体包含,例如,乙烯不饱和单体、共轭或非共轭二烯、聚烯、烯基苯等。该共聚单体的例子包含 C_3 - C_{20} α -烯烃,例如,丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。1-丁烯及1-辛烯是特别优选的。其它适合的单体包含苯乙烯、以卤基或烷基取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯,及环烷(例如,环戊烯、环己烯,及环辛烯)。

[0168] 虽然乙烯/ α -烯烃共聚体是优选的聚合物,但也可使用其它的乙烯/烯烃聚合物。此处使用的烯烃是指具有至少一个碳-碳双键的基于不饱和烃的化合物家族。依催化剂选择而定,任何烯烃可用于本发明具体实施方案。优选地,适当的烯烃是含有乙烯不饱和的 C_3 - C_{20} 脂肪族及芳香族化合物,与环状化合物,例如,环丁烯、环戊烯、二环戊二烯,及降冰片烯,不受限地包含在5及6位置被 C_1 - C_{20} 烷基或环烷基取代的降冰片烯。也包含该烯烃的混合物,与该烯烃与 C_4 - C_{20} 二烯烃化合物的混合物。

[0169] 烯烃单体的例子不受限地包含丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯,及1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、 C_4 - C_{40} 二烯,不受限地包含1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯,其它 C_4 - C_{40} α -烯烃等。在某些具体实施方案中, α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯,或其混合物。虽然任何含有乙烯基的任何烃可能可用于本发明具体实施方案,但实际上的问题(例如,单体可用性、成本,以及从形成的聚合物中轻易移除未反应单体的能力)会在单体的分子量变太高时变得更加严重。

[0170] 此处所述的聚合反应方法适于制备包含单亚乙烯基芳香族单体(包含苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等)的烯烃聚合物。特别地,可通过此处的技术制备包含乙烯及苯乙烯的共聚体。任选地,可制备具有改良性质的包含乙烯、苯乙烯及 C_3 - C_{20} α -烯烃,任选地包含 C_4 - C_{20} 二烯的共聚物。

[0171] 适合的非共轭二烯单体可为具有6至15个碳原子的直链、分支或环状的烃二

烯。适合的非共轭二烯的例子不受限地包含直链非环状二烯,例如,1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯,支链非环状二烯,例如,5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯,及二氢杨梅烯及二氢葶烯(dihydroocinene)的混合异构物,单环脂环二烯,例如,1,3-环戊二烯;1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯,及1,5-环十二碳二烯,多环脂环稠合及桥接的环二烯,例如,四氢茛、甲基四氢茛、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基及环亚烷基的降冰片烯,例如,5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB);5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯,及降冰片二烯。通常上用以制备 EPDM 的二烯中,特别优选的二烯是 1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB),及二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)及 1,4-己二烯(HD)。

[0172] 一类可依据本发明具体实施方案制备的所需聚合物是乙烯、 C_3 - C_{20} α -烯烃(特别是丙烯)及任选一种或多种二烯单体的弹性体共聚体。用于本发明具体实施方案的优选 α -烯烃以通式 $CH_2=CHR^*$ 表示,其中, R^* 是 1 至 12 个碳原子的线性或分支的烷基。适合的 α -烯烃的例子不受限地包含丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯,及 1-辛烯。特别优选的 α -烯烃是丙烯。基于丙烯的聚合物一般涉及 EP 或 EPDM 聚合物的领域。用于制备这些聚合物(特别是多嵌段 EPDM 型聚合物)的适合二烯包含含有 4 至 20 个碳原子的共轭或非共轭的、直链或支链状、环状,或多环状的二烯。优选的二烯包含 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯,及 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0173] 因为含有二烯的聚合物包含交替式的含有较大或较小量的二烯(包括没有)及 α -烯烃(包括没有)的链段或嵌段,可在不损失随后聚合物性质的情况下降低二烯及 α -烯烃的总量。即,因为二烯及 α -烯烃单体是优先被合并入聚合物一种型式的嵌段内,而非均匀或随机地贯穿于整个聚合物内,因此,可被更有效率地利用,且其后,可较好地控制聚合物的交联密度。这些可交联弹性体及固化产物具有有利性质,包含较高的抗张强度及较好的弹性回复。

[0174] 在某些具体实施方案中,由两种催化剂制备的合并不同共聚单体量的本发明共聚体具有 95:5 至 5:95 的由此形成的嵌段重量比例。弹性体聚合物所需地具有 20 至 90% 的乙烯含量,0.1 至 10% 的二烯含量,及 10 至 80% 的 α -烯烃含量,以聚合物总重量计。进一步优选地,多嵌段弹性体聚合物具有 60 至 90% 的乙烯含量,0.1 至 10% 的二烯含量,及 10 至 40% 的 α -烯烃含量,以聚合物总重量计。优选的聚合物是高分子量聚合物,其具有 10,000 至约 2,500,000,优选是 20,000 至 500,000,更优选是 20,000 至 350,000 的重均分子量(Mw),及少于 3.5,更优选是少于 3.0 的多分散性,及 1 至 250 的门尼(Mooney)粘度(ML(1+4)125°C)。更优选地,这些聚合物具有 65 至 75% 的乙烯含量,0 至 6% 的二烯含量,及 20 至 35% 的 α -烯烃含量。

[0175] 可通过将至少一个官能团合并入聚合物结构而使乙烯/ α -烯烃共聚体官能化。例示的官能团可包含例如乙烯不饱和单及二官能性的羧酸、乙烯不饱和单及二官能性羧酐、其盐及其酯。这些官能团可接枝至乙烯/ α -烯烃共聚体,或可与乙烯及任选的额外共聚单体共聚合形成乙烯、官能性共聚单体及任选的其它共聚单体的共聚体。用于使官能团

接枝至聚乙烯上的手段描述于,例如,美国专利第 4,762,890、4,927,888 及 4,950,541 号案,这些专利案的公开内容在此被全部并入以供参考。一个特别有用的官能团是马来酸酐。

[0176] 存在于官能性共聚体内的官能团的量可改变。官能团通常上可以以至少约 1.0 重量%,优选是至少约 5 重量%,且更优选是至少约 7 重量%的量存在于共聚物型的官能化共聚体中。官能团通常上是以少于约 40 重量%,优选是少于约 30 重量%,且更优选是少于约 25 重量%的量存在于共聚物型式的官能化共聚体中。

[0177] 其它组分

[0178] 除共聚体外,组合物可包含至少一种另一组分,以改良和/或控制粘度、粘合性质、贮存期限、稳定性,及成本。另外组分的非限制性例子包含增粘剂、增塑剂(塑化油或增量油)、蜡、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、流动助剂、偶合剂、交联剂、表面活性剂、溶剂,及其混合物。用于粘合剂组合物的某些组分已描述于美国专利第 5,750,623 及 5,143,968 号案,二者在此皆被并入以供参考,其均可在改变或未改变的情况下用于本发明的具体实施方案。

[0179] 在某些具体实施方案中,此处揭露的组合物可包含增粘剂,或粘合树脂,或增粘剂树脂。增粘剂可改变组合物的性质,例如,粘弹性质(例如, $\tan \delta$)、流变性质(例如,粘度)、粘合性(即,粘合力)、压敏性,及湿润性。在某些具体实施方案中,增粘剂被用以改良组合物的粘合性。在其它具体实施方案中,增粘剂被用以降低组合物的粘度。在进一步具体实施方案中,增粘剂被用以使组合物成为压敏性粘合剂。在特别的具体实施方案中,增粘剂被用以湿润粘合剂表面和/或改良与粘合剂表面的粘合性。

[0180] 本领域技术人员所知的任何增粘剂可用在此处公布的粘合剂组合物。适于此处公布的组合物的增粘剂在室温下可为固体、半固体,或液体。增粘剂的非限制性例子包含(1)天然及改性的松脂(例如,胶松脂、木松脂、妥尔油松脂、蒸馏松脂、氢化松脂、二聚合松脂,及聚合松脂);(2)天然及改性松脂的丙三醇及季戊四醇酯(例如,淡木松脂的丙三醇酯、氢化松脂的丙三醇酯、聚合松脂的丙三醇酯、氢化松脂的季戊四醇酯,及松脂的酚醛改性的季戊四醇酯);(3)天然萜烯的共聚物及三元共聚物(例如,苯乙烯/萜烯及 α 甲基苯乙烯/萜烯);(4)聚萜烯树脂及氢化聚萜烯树脂;(5)酚醛改性的萜烯树脂,及其氢化衍生物(例如,由在酸性介质中的二环萜烯及酚的缩合反应产生的树脂);(6)脂肪族或脂环族的烃树脂,及其氢化衍生物(例如,通过主要由烯烃及二烯烃组成的单体的聚合反应产生的树脂);(7)芳香族烃树脂,及其氢化衍生物;(8)芳香族改性的脂肪族或脂环族烃树脂,及其氢化衍生物;及其混合物。组合物内的增粘剂量可为组合物总重量的约 5 至约 70 重量%,约 10 至约 65 重量%,或约 15 至约 60 重量%。

[0181] 在其它具体实施方案中,增粘剂包含基于松脂的增粘剂(例如,Arizona Chemical, Jacksonville, FL 的 AQUATAC® 9027, AQUATAC® 4188, SYLVALITE®, SYLVATAC® 及 SYLVAGUM® 松脂)。在其它具体实施方案中,增粘剂包含聚萜烯或萜烯树脂(例如,Arizona Chemical, Jacksonville, FL 的 SYLVARES® 萜烯树脂)。在其它具体实施方案中,增粘剂包含脂肪族烃树脂,例如,从由烯烃及二烯烃组成的单体的聚合反应形成的树脂(例如,ExxonMobil Chemical Company, Houston, Tex. 的 ESCOREZ® 1310LC, ESCOREZ® 2596),及其氢化衍生物;脂环族石油烃树脂,及其氢化衍生物(例如,ExxonMobil Chemical Company 的 ESCOREZ® 5300 及 5400 系列;Eastman Chemical, Kingsport,

Tenn. 的 EASTOTAC®树脂)。在进一步的具体实施方案中,使用包含芳香族化合物(例如,ExxonMobil Chemical Company. 的 ESCOREZ® 2596)及低软化点树脂(例如,Arizona Chemical, Jacksonville, FL 的 AQUATAC5527)的增粘改性剂改性增粘剂。在某些具体实施方案中,增粘剂是具有至少 5 个碳原子的脂肪族烃树脂。在其它具体实施方案中,增粘剂具有等于或大于 80°C 的环球法 (R&B) 软化点。环球法 (R&B) 软化点可通过 ASTM E28 所述方法测量,其在此被并入以供参考。

[0182] 在某些具体实施方案中,此处公布的组合物内的增粘剂的性能特性直接涉及其与乙烯/ α -烯烃共聚体的相容性。优选地,可以通过与共聚体相容的增粘剂获得具有所需粘合性质的组合物。例如,当可相容的增粘剂以正确浓度添加至共聚体中时,可产生所需的粘性。虽然不可相容的增粘剂不会产生所需粘性,但其可用以影响其它所需性质。例如,可通过添加具有限制性相容性的增粘剂微调组合物的性质,以降低粘度水平和/或增粘结强度特性。

[0183] 在进一步具体实施方案中,此处公布的组合物任选地可包含可降低粘度和/或改良粘性的增塑剂,或塑化油,或增量油。本领域技术人员所知的任何增塑剂可用于此处公布的粘合剂组合物。增塑剂的非限制性例子包含的烯烃寡聚物、低分子量聚烯烃(例如,液体聚丁烯)、酞酸酯、矿物油(例如,环烷、链烷或氢化(白)油(例如, Kaydol 油))、蔬菜及动物油及其衍生物、石油衍生油,及其混合物。在某些具体实施方案中,增塑剂包含具有约 350 至约 10,000 之间的平均分子量聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、聚戊间二烯及戊间二烯及异戊二烯的共聚物等。在其它具体实施方案中,增塑剂包含一般脂肪酸的丙三酯,及其聚合反应产物。

[0184] 在某些具体实施方案中,适合的不可溶增塑剂可选自二丙甘醇二苯甲酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯;聚乙二醇 400-二-2-乙基己酸酯;2-乙基己基二苯基磷酸酯;丁基苯甲基酞酸酯、二丁基酞酸酯、二辛基酞酸酯、各种取代的柠檬酸酯,及甘油酸酯。适合的二丙甘醇二苯甲酸酯及季戊四醇四苯甲酸酯可购自芝加哥, Ill 的 Velsicol Chemical Company 的商品名分别为“Benzoflex 9-88 及 S-552”。另外,适合的聚乙二醇 400-二-2-乙基己酸酯可购自芝加哥, Ill. 的 C. P. Hall Company 的商品名为“Tegmer 809”。适合的 2-乙基己基二苯基磷酸酯,及丁基苯甲基酞酸酯可购自 St. Louis, Mo. 的 Monsanto Industrial Chemical Company 的商品名分别为“Santicizer 141 及 160”。当 Benzoflex 被作为粘合剂组合物内的增塑剂时,其可延迟尿片芯部稳定粘合剂的结晶作用,其可用于稳定尿片及成人尿失禁产品的较薄芯部。

[0185] 在进一步具体实施方案中,此处公布的组合物任选地可包含蜡,其除降低成本外还可降低熔体粘度。本领域技术人员所知的任何蜡可用在此处公布的粘合剂组合物内。适合的蜡的非限制性例子包含石油蜡、聚烯烃蜡(例如,低分子量聚乙烯或聚丙烯),合成蜡、具有约 55 至约 110°C 熔点的链烷及微结晶蜡、Fischer-Tropsch 蜡,及其混合物。在某些具体实施方案中,蜡是具有约 400 至约 6,000 克/摩尔的数均分子量的低分子量聚乙烯均聚物或共聚体。特别地,除较高分子量的本发明聚合物作为聚合物组分外,具有所述平均分子量的本发明共聚体可被用作蜡。若被使用,组合物内的蜡含量可为组合物总重量的大于 0 至约 50 重量%,约 10 至约 45 重量%,或约 25 至约 40 重量%。

[0186] 在进一步具体实施方案中,此处公布的组合物任选地可包含抗氧化剂或稳定剂。

本领域技术人员所知的任何抗氧化剂可用在此处公布的粘合剂组合物。适合的抗氧化剂的非限制性例子包含以基于胺的抗氧化剂,例如,烷基二苯基胺、苯基- α -萘基胺、以烷基或芳烷基取代的苯基- α -萘基胺、烷基化的对-苯二胺、四甲基-二胺基二苯基胺等;及受阻酚化合物,例如,2,6-二-叔丁基-4-甲基酚;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯甲基)苯;四[(亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢肉桂酸酯))甲烷(例如,IRGANOX™ 1010,来自Ciba Geigy,纽约);十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基肉桂酸酯(例如,IRGANOX™ 1076,其可购自Ciba Geigy);及其混合物。若被使用,组合物中的抗氧化剂的量可为组合物总重量的约大于0至约1重量%,约0.05至约0.75重量%,或约0.1至约0.5重量%。

[0187] 在进一步具体实施方案中,此处公布的组合物任选地可包含紫外线稳定剂,其可避免或降低组合物受紫外线辐射而降解。本领域技术人员所知的任何紫外线稳定剂可用于此处公布的粘合剂组合物中。适合的紫外线稳定剂的非限制性例子包含二苯甲酮、苯并三唑、芳基酯、草酰替苯胺、丙烯酸酯、甲脒碳黑、受阻胺、镍淬灭剂、受阻胺、酚醛抗氧化剂、金属盐、锌化合物,及其混合物。使用时,组合物内的紫外线稳定剂的量可为组合物总重量的约大于0至约1重量%,约0.05至约0.75重量%,约0.1至约0.5重量%,或约0.1至约1重量%。

[0188] 在进一步的具体实施方案中,此处公布的组合物任选地包含着色剂或颜料。本领域技术人员所知的任何着色剂或颜料可用于此处公布的粘合剂组合物。适合的着色剂或颜料的非限制性例子包含无机颜料,例如,二氧化钛及碳黑,酞菁颜料,及其它有机颜料,例如,IRGAZIN®, CROMOPHTAL®, MONASTRAL®, CINQUASIA®, IRGALITE®, ORASOL®,其均可购自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, 纽约。若使用,组合物内的着色剂或颜料的量可为组合物总重量的约大于0至约10重量%,约0.1至约5重量%。

[0189] 在进一步具体实施方案中,此处公布的组合物任选地可包含填料。本领域技术人员所知的任何填料可用于此处公布的粘合剂组合物。适合填料的非限制性例子包含沙、滑石、白云石、碳酸钙、黏土、硅石、云母、硅灰石、长石、硅酸铝、氧化铝、水合氧化铝、玻璃珠材、玻璃微珠、陶瓷微球、热塑性微球、重晶石、木屑,和其混合物。使用时,组合物内的填料量可为组合物总重量的约大于0至约60重量%,约1至约50重量%,或约5至约40重量%。

[0190] 在配制组合物时,优选地,每一添加剂与此处公布的乙烯/ α -烯烃共聚体相容,使得添加剂不会与乙烯/ α -烯烃共聚体相分离,特别是在熔体状态时。一般,添加剂与乙烯/ α -烯烃共聚体的相容性随其可溶性参数(例如,Hildebrand可溶性参数)间的差异减少而增加。对于溶剂,一些Hildebrand可溶性参数被列于:Barton, A. F. M., 可溶性及其它黏结参数手册(Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters), 第2版, CRC 印刷, Boca Raton, FL(1991);对于单体及代表性聚合物,列于聚合物手册(Polymer Handbook), 第3版, J. Brandrup & E. H. Immergut, Eds. John Wiley, NY, 519-557页(1989);且对于许多可购得的聚合物,列于Barton, A. F. M., 聚合物-液体交互作用参数及可溶性参数手册(Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters), CRC 印刷, Boca Raton, FL(1990), 所有在此皆被并入以供参考。可使用共聚物所含每一单体的个别Hildebrand可溶性参数的体积分数重量计算共聚物的Hildebrand可溶性参数,例如Barton A. F. M., 可溶性参数及其它粘结参数手册(Handbook

of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters), CRC 印刷, Boca Raton, 第 12 页 (1990) 中对于二元共聚物所述的。已知聚合材料的 Hildebrand 可溶性参数的数值轻微取决于聚合物分子量 (如 Barton 第 446-448 页中所述)。因此,对于特定的乙烯 / α - 烯烃共聚体具有优选的分子量范围,且通过操纵乙烯 / α - 烯烃共聚体或作为增粘剂的添加剂的分子量而另外控制粘合剂强度。在某些具体实施方案中,乙烯 / α - 烯烃共聚体及添加剂 (例如,增粘剂、增塑剂或油,及蜡) 间的 Hildebrand 可溶性参数绝对差异落入大于 0 至约 $10\text{MPa}^{1/2}$, 约 0.1 至约 $5\text{MPa}^{1/2}$, 约 0.5 至约 $4.0\text{MPa}^{1/2}$, 或约 1 至约 $3.0\text{MPa}^{1/2}$ 范围内。

[0191] 也可通过浊点测量及动态机械分析而确定添加剂与乙烯 / α - 烯烃共聚体的相容性。浊点温度是组分从澄清液体相至固体相冷却时开始固化或“浊化”时的温度。例如,对于蜡,浊点一般接近蜡的熔点。一般,浊点温度愈低,相容性愈大。浊点的测量公布于国家蒸馏器及化学公司 (National Distillers and Chemical Corporation) 的“粘合剂及涂料目录” (Adhesives and Coatings Manual) (1983), 其在此被并入以供参考。

[0192] 动态机械分析 (DMA) 可以是鉴定添加剂与乙烯 / α - 烯烃共聚体的相容性特性的另一技术。当添加剂 (例如,具有第一玻璃转变温度 (T_g) 的增粘剂) 可与具有第二 T_g 的乙烯 / α - 烯烃共聚体相容时, DMA 一般是显示一个单一玻璃转变区域,但是由于第一 T_g 使得第二 T_g 移动至不同温度。此说明增粘剂及乙烯 / α - 烯烃共聚体间的致密混合 (可相容)。在不可相容的情况下, DMA 可检测每一增粘剂及乙烯 / α - 烯烃共聚体的分离相转变。

[0193] 包含乙烯 / α - 烯烃共聚体的组合物的制备

[0194] 在某些具体实施方案中,此处公布的组合物是包含乙烯 / α - 烯烃共聚体、增粘剂,及任选的其它添加剂的粘合性和 / 或热塑性标记组合物。可通过可造成粘合剂组分基本均质分布的任何已知方法掺合乙烯 / α - 烯烃共聚体与添加剂。可使用本领域技术人员所知的方法掺合组合物的成份。适合的掺合方法的非限制性例子包含熔体掺合、溶剂掺合等。

[0195] 在某些具体实施方案中,通过 Guerin 等人在美国专利第 4, 152, 189 号案所述的方法熔体掺合组合物的成份。即,通过在约 5 托耳至约 10 托耳的压力下加热至约 100°C 至约 200°C 或约 150°C 至约 175°C 的适当高温而从成份中移除所有溶剂 (若使用)。然后,以所需比例将各成份称重于容器内。然后,通过使容器内容物加热至约 150°C 至约 175°C (伴随搅拌) 而形成掺合物。

[0196] 在其它具体实施方案中,使用溶剂掺合而处理组合物的成份。掺合物的成份基本上可溶于所用的溶剂。

[0197] 提供分散混合、分布混合,或分散及分布混合的组合的物理掺合装置可用于制备均质掺合物。可使用间歇及连续式的物理掺合方法皆。间歇方法的非限制性例子包含使用 BRABENDER® 混合设备 (例如, BRABENDER PREP CENTER®, 可得自 C. W. Brabender Instruments, Inc., 南哈肯萨克, 新泽西) 或 BANBURY® 内部混合及轧式研磨 (可得自 Farrel Company, Ansonia, Conn.) 设备的方法。连续方法的非限制性例子包含单螺杆挤出、双螺杆挤出、碟式挤出、往复式单螺杆挤出,及带针套简单螺杆挤出。

[0198] 乙烯 / α - 烯烃共聚体的含水分散液亦可用以配制各种组合物。美国专利第 5, 574, 091 号案 (在此被全部并入以供参考) 教示在稳定及乳化含量的适合表面活性剂 (例如,乙氧基化酚的硫酸盐,例如,聚 (氧 -1,2- 乙烷二基) α - 磺基 - ω (壬基苯氧基) 铵

盐)的存在下制备烯烃共聚物的含水分散液。这些方法亦可用以制备乙烯/ α -烯烃共聚体的含水分散液。另外的适合方法公布于美国专利第 5,539,021 号案,其在此被全部并入以供参考。

[0199] 包含乙烯/ α -烯烃共聚体的组合物的应用

[0200] 此处公布的组合物可作为热熔体粘合剂、压敏性粘合剂,或热塑性标记组合物。其可用于制备需要或包含热熔体粘合剂或压敏性粘合剂的任何制品。适合制品的非限制性例子包含纸产品、包装材料、层合式木板、厨房工作台面、交通工具、标签、一次性尿片、医院用垫材、卫生棉、手术帘、胶带、箱子、纸盒、托盘、医药装置,及绷带。在进一步具体实施方案中,粘合剂组合物可用于胶带、箱子、纸盒、托盘、医药装置,及绷带。

[0201] 在某些具体实施方案中,组合物作为热熔体粘合剂。这些热熔体粘合剂组合物可用于包含包装的工业应用,特别是用于低温用途,例如,用于日用品或食物产品的冷冻包装,及卫生一次性消耗制品,例如,尿片、女性用护垫、卫生棉等。某些其它适合的应用包含装订、木制品及标签。

[0202] 在其它具体实施方案中,此处所述的组合物可作为 PSA。此 PSA 粘合剂组合物可用于片材产品(例如,装饰性、反射性及图标性)、卷标材料,及胶带背材。根据所需应用,基材可以是任何适当型式的材料。在某些具体实施方案中,基材包含非机织品、纸、聚合物膜(例如,聚丙烯(例如,双轴定向聚丙烯(BOPP))、聚乙烯、聚脲,或聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)),或隔离衬里(例如,硅化衬里)。

[0203] 在其它具体实施方案中,组合物可用以形成胶带。例如,PSA 或热熔体粘合剂组合物被涂敷于胶带背材的至少一侧。然后,粘合剂组合物可被交联而进一步改良其剪切强度。可使用任何适合的交联方法(例如,置于辐射,例如,紫外线或电子束)或交联剂添加剂(例如,酚醛及硅烷固化剂)。

[0204] 可通过本领域公知的任何方式将此处公布的粘合剂组合物应用至所需基材,特别是传统上用于制备胶带、箱子、纸盒、托盘、医药装置及绷带的方法。在其它具体实施方案中,可通过涂覆头或喷嘴与相关设备而应用粘合剂组合物。除传统所需型式外,可以以细微的线、点或喷洒涂覆物应用粘合剂组合物。

[0205] 在某些具体实施方案中,可使用熔体挤出技术应用粘合剂组合物。可通过连续或间歇方法应用粘合剂组合物。间歇方法的例子是使一部分粘合剂组合物放置于欲与粘合剂组合物粘合的基材及能使粘合剂脱离的表面间而形成复合结构。连续形成方法的例子包含将粘合剂组合物从加热膜的模具中拉出,其后使拉伸的组合物接触移动的塑料网材或其它适合的基材。

[0206] 在其它具体实施方案中,可使用基于溶剂的方法涂覆粘合剂组合物。例如,可通过例如刮刀涂覆、轧式涂覆、凹版涂覆、棒式涂覆、帘式涂覆及空气刀涂覆的方法涂覆基于溶剂的粘合剂组合物。然后,干燥涂覆的基于溶剂的粘合剂组合物以移除溶剂。优选地,将应用的基于溶剂的粘合剂组合物置于高温下(例如,通过烤炉而提供的那些)以加速干燥。

[0207] 在某些具体实施方案中,此处公布的组合物是作为用于标记道路的热塑性标记组合物。热塑性标记组合物可以是热熔体挤出道路标记、热熔体喷洒道路标记、热熔体以手应用的道路标记、经上色的热熔体标记脚踏车道、仿真或训练用道路标记、预形成的挤出交通符号或带材、弹性及柔软性的运动/游乐园的表面标记、船上的安全标记,或反射交通安全

涂层的型式。热塑性标记组合物的一般配制及说明公布于美国专利第 6,552,110 号案,其在此被并入以供参考。在特别具体实施方案中,热塑性标记组合物包含此处公布的乙烯/ α -烯烃共聚体、增粘剂、填料,及任选的颜料。优选地,填料是玻璃珠材或玻璃微球。

[0208] 以 40 至 90 重量%,优选是 50 至 90 重量%的量将填料提供至热塑性标记组合物。在特别优选的具体实施方案中,填料会包含下列的结合:0 至 60 重量%的沙,0 至 100%的白云石或滑石,0 至 50 重量%的玻璃微球,及 1 至 20 重量%的颜料。

[0209] 当需要使热塑性涂料组合物具有反射性质时,可使用反射性无机填料。一特别优选的反射性无机填料是玻璃微球。当使用反射性无机填料时,通常上是以至少 5 重量%,优选是至少 10 重量%,且更优选是至少 20 重量%的量将其提供至热塑性涂料组合物。可以以不多于 70,优选是不多于 50 重量%,且最优选是不多于 40 重量%的量将反射性无机填料提供至热塑性涂料组合物。

[0210] 通常上使用某些无机填料以降低配制成本。一适合的增充填料是白云石黏土。当使用时,可以以热塑性涂料组合物的至少 10 重量%,更优选是至少 20 重量%,且最优选是至少 30 重量%的量提供白云石填料。通常上以热塑性涂料组合物的不多于 80 重量%,更优选是不多于 75 重量%,且最优选是不多于 70 重量%的量提供白云石填料。

[0211] 热塑性标记组合物是有利的,因为其可被轻易设计成可通过产业上使用的各种技术而涂敷。例如,目前可以研发一种可通过挤出、刮平,或喷洒技术有用地应用的单一组合物。

[0212] 热塑性标记组合物优选会展现至少 1.0N/mm^2 ,优选是至少 1.2N/mm^2 ,更优选是至少 1.3N/mm^2 ,且最优选是 1.5N/mm^2 的粘合性(根据美国专利第 6,552,110 号案的实施例 2 所示的技术测量)。美国专利第 6,552,110 号案在此被并入以供参考。

[0213] 热塑性标记组合物优选地展现至少 70,优选是至少 75,更优选是至少 76,且最优选是至少 78 的亮度因子(根据美国专利第 6,552,110 号案的实施例 2 所示的技术测量)。

[0214] 热塑性标记组合物进一步展现良好的低温耐磨性。本制剂展现改良的低温弹性及低温粘合性,且在高温时展现改良的烟雾及低气味性质。本制剂展现广泛的可应用温度范围,特别是 150°C 至 250°C 的温度,使其适于通过不同手段而应用。例如,组合物能在较低涂敷温度(即,约 150 至 170°C 的温度)被应用的能力使其适于通过挤出涂覆技术而应用;而组合物能在较高应用温度(即, 200°C 至 250°C 的温度)被应用的能力使其适于通过喷洒涂覆技术而应用。本制剂优选地耐吸尘性,且相对于缺乏均质乙烯聚合物的系统,进一步优选地展现较少的粘度变化性。

[0215] 通常通过喷洒、刮平及挤出技术有用地应用本制剂。此外,可以以胶带提供本制剂,其被置于表面上,且任选地在某一应用压力下(如,通过滚动)以气焰加热而与该表面接合。

[0216] 热塑性标记组合物的例示应用是热熔体挤出道路标记;热熔体喷洒道路标记;热熔体以手应用的道路标记;通过喷洒或挤出应用的经上色的热熔体标记脚踏车道;冰冷表面行驶的模拟/训练用道路的标记;预形成的挤出交通符号(例如,箭头、文字等)或带材(例如,交通安全、信息、装饰等)(亦称为预先标记,或热熔胶带);弹性及柔软性的运动/游乐园的表面标记(例如,格子图案(例如,网球场、户外及室内运动地板等的标记);船上、油设备等的安全标记;及具有玻璃珠材或其它反射性/自我发光性颜料的用于隧道、混

凝土、金属的反射交通安全涂层。

[0217] 在一优选应用中,本热塑性标记组合物被用于压花道路标记。通过将标记组合物挤出至表面上;将反射性颗粒(例如,玻璃珠材)应用于挤出标记;及使经挤出的标记压花以产生沟槽或其它皱褶而形成压花道路标记。这些压花标记是所需的,因为其提供促进的排水性且改良夜间反射性质,特别是在下雨时。本发明的热塑性标记组合物在压花道路标记应用中是有利的,因其提供必要程度弹性、粘合性及磨耗性,即使于冷温度条件下。

[0218] 通过下列具体实施方案例示本发明的具体实施方案,但并非用以使本发明限制于所示的特别具体实施方案。除非有相反说明,所有份数及百分率以重量计。所有数值是大约值。当给出数值范围时,需了解所述范围外的具体实施方案仍可落于本发明范围内。每一实施例所述的特别细节不应被解释成本发明的必要特征。

[0219] 测试方法

[0220] 在下列实施例中,使用下列分析技术:

[0221] 用于样品 1-4 及 A-C 的 GPC 方法

[0222] 使用装设定为 160°C 的加热针的自动化液体处理的机械臂将足够的用 300ppm Ionol 稳定的 1,2,4-三氯苯添加至每一干燥的聚合物样品,以产生 30 毫克/毫升的最后浓度。将小玻璃搅拌棒置入每一管内,且样品在以 250rpm 旋转的加热轨道摇动器上加热至 160°C 持续 2 小时。然后,使用自动化液体处理的机械臂及设定为 160°C 的加热针将浓缩的聚合物溶液稀释至 1 毫克/毫升。

[0223] Symyx Rapid GPC 系统被用以决定每一样品的分子量数据。使用设定为 2.0 毫升/分钟流速的 Gilson 350 泵,以通过呈串联式放置且加热至 160°C 的三个 Plgel 10 微米(μm)混合式 B 300mm $\times$ 7.5mm 管柱,泵取作为移动相的以 300ppm Ionol 稳定并以氮净化的 1,2-二氯苯。Polymer Labs ELS 1000 检测器与设定为 250°C 的蒸发器、设定为 165°C,及在 60-80psi (400-600kPa) 压力下设定为 1.8SLM 的氮流速的喷雾器一起使用。聚合物样品加热至 160°C,且使用液体处理的机械臂及加热针将每一样品注射至 250 μl 回路内。使用一系列使用二切换式回路及重迭注射的分析聚合物样品。收集样品数据且使用 Symyx Epoch™ 软件分析。以手工积分峰且对聚苯乙烯标准物校正曲线未经校正地报导分子量信息。

[0224] 标准 CRYSTAF 方法

[0225] 通过结晶化分析分级(CRYSTAF)使用购自 PolymerChar,巴伦西亚,西班牙的 CRYSTAF 200 单元确定分支分布。样品溶于 160°C 的 1,2,4 三氯苯(0.66 毫克/毫升)中持续 1 小时,且在 95°C 下稳定 45 分钟。以 0.2°C/分钟的冷却速率使取样温度范围从 95 至 30°C。使用红外线检测器以测量聚合物溶液浓度。在温度下降且聚合物结晶时测量累积的可溶性浓度。累积分布的分析衍化反映聚合物的短链分布。

[0226] 通过包含于 CRYSTAF 软件(2001. b. 版, PolymerChar, 巴伦西亚, 西班牙)的峰分析模块鉴别 CRYSTAF 峰温度及面积。CRYSTAF 峰发现路径(finding routine)确定了作为 dW/dT 曲线的最大值的峰温度及衍化曲线的鉴别峰的任一侧上的最大正偏移间的面积。为计算 CRYSTAF 曲线,优选的处理参数是以 70°C 的温度极限及高于 0.1 温度极限且低于 0.3 温度极限的平滑参数。

[0227] DSC 标准方法(排除样品 1-4 及 A-C)

[0228] 是使用装设 RCS 冷却附件及自动取样器的 TAI Q1000 型 DSC 确定差式扫描量热术

结果。使用 50 毫升 / 分钟的氮净化气体流。在压制机内在约 175℃ 下将样品压成薄膜并熔化,然后,以空气冷却至室温 (25℃)。然后,将 3-10 毫克的材料切成 6mm 直径的圆盘,准确地称重,置于轻铝锅内 (约 50 毫克),然后,卷曲关闭。通过下列温度分布研究样品的热行为。将样品快速加热至 180℃,且维持等温 3 分钟以移除任何先前的热历史。然后,以 10℃ / 分钟的冷却速率将样品冷却至 -40℃,且在 -40℃ 维持 3 分钟。然后,以 10℃ / 分钟加热速率将样品加热至 150℃。记录冷却及第二次加热曲线。

[0229] 通过相对于 -30℃ 与熔化终止之间绘出的线性基线的热流速 (W/g) 的最大值测量 DSC 熔化峰。通过使用线性基线以 -30℃ 及熔化终止间的熔化曲线下的面积测量熔化热。

[0230] GPC 方法 (排除样品 1-4 及 A-C)

[0231] 凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories PL-210 型或 Polymer Laboratories PL-220 型仪器的任一者所组成。在 140℃ 操作管柱及旋转格室。使用三个 Polymer Laboratories 10-微米混合式-B 管柱。溶剂是 1,2,4-三氯苯。以在 50 毫升的含有 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的溶剂内 0.1 克聚合物的浓度制备样品。通过在 160℃ 轻微搅拌 2 小时而制备样品。所用的注射体积是 100 微升,且流速是 1.0 毫升 / 分钟。

[0232] 使用 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物 (分子量范围是 580 至 8,400,000,且以 6 个“鸡尾酒式”混合物排列,且每个分子量间具有至少 10 个分隔) 校正 GPC 管柱组。标准物购自 Polymer Laboratories (什罗普郡,英国)。对于等于或大于 1,000,000 的分子量,以 50 毫升溶剂内 0.025 克制备聚苯乙烯标准物,且对于小于 1,000,000 分子量,以 50 毫升溶剂内 0.05 克制备。在 80℃ 下溶解聚苯乙烯标准物,并温和搅拌 30 分钟。首先进行窄标准物混合物,且以最高分子量组分递减的顺序以使降解达到最小。使用下列方程式 (如 Williams 及 Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968) 所述) 将聚苯乙烯标准物的峰分子量转化成聚乙烯分子量:

[0233] $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$

[0234] 使用 Viscotek TriSEC 软件 3.0 版进行聚乙烯等量分子量计算。

[0235] 压缩变定

[0236] 根据 ASTM D395 测量压缩变定。通过堆积 3.2mm、2.0mm 及 0.25mm 厚的 25.4mm 直径的圆盘直到达到 12.7mm 总厚度而制备样品。在于下列条件下以热压机模造的 12.7 厘米 × 12.7 厘米的压模成型板材上切割圆盘:在 190℃ 以 0 压力持续 3 分钟,其后在 190℃ 以 86MPa 持续 2 分钟,其后以 86MPa 的冷流水冷却压制机内部。

[0237] 密度

[0238] 根据 ASTM D 1928 制备用于测量密度的样品。使用 ASTM D792, 方法 B 在 1 小时的样品压制内进行测量。

[0239] 挠曲 / 割线模量 / 储能模量

[0240] 使用 ASTM D 1928 将样品压模成型。根据 ASTM D-790 测量挠曲及 2% 割线模量。根据 ASTM D 5026-01 或同等技术测量储能模量。

[0241] 光学性质

[0242] 使用热压机 (Carver#4095-4PR1001R 型) 将 0.4mm 厚的膜压模成型。将丸粒置于聚四氟乙烯片材之间,在 55psi (380kPa) 和 190℃ 下加热 3 分钟,其后在 1.3MPa 进行 3 分钟,然后,在 2.6MPa 进行 3 分钟。然后,在压制机内以 1.3MPa 的流动冷水将膜冷却 1 分钟。

将压模成型的膜用于光学测量、抗张行为、回复,及应力松弛。

[0243] 使用 ASTM D 1746 指定的 BYK Gardner Haze-gard 测量透明度。

[0244] 使用 ASTM D-2457 指定的 BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° 测量 45° 光泽度。

[0245] 使用以 ASTM D 1003 程序 A 为基础的 BYK Gardner Haze-gard 测量内部浊度。将矿物油施用于膜表面以移除表面刮痕。

[0246] 机械性质 - 抗张,滞后现象,撕裂

[0247] 使用 ASTM D 1708 微抗张样品测量单轴张力的应力 - 应变行为。使用 Instron 在 21℃ 以 500%分钟⁻¹ 拉伸样品。以 5 样品的平均报导抗张强度及断裂伸长率。

[0248] 使用 ASTM D 1708 微抗张样品通过 Instron™ 仪器自周期性载荷至 100%及 300% 应变确定 100%及 300%的滞后现象。在 21℃ 时以 267%分钟⁻¹ 加载及卸载样品 3 周期。在 300%及 80℃ 下使用环境室进行周期性实验。在 80℃ 实验中,在测试前,将样品在测试温度下平衡 45 分钟。在 21℃,300%应变的周期性实验中,记录第一次卸载周期的 150%应变的收缩应力。所有实验的回复百分率从第一次卸载周期使用加载回至基线时的应变计算。回复百分率定义为:

[0249]

$$\text{回复}\% = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

[0250] 其中, ε_f 是周期性载荷的应变,且 ε_s 是第一次卸载周期期间载荷回至基线时的应变。

[0251] 在 50%应变及 37℃ 和 12 小时条件下,使用装设环境室的 Instron™ 仪器测量应力松弛。计量尺寸是 76mm×25mm×0.4mm。在环境室内在 37℃ 平衡 45 分钟后,以 333%分钟⁻¹ 将样品拉伸至 50%应变。记录应力与 12 小时时间的函数。12 小时后使用下列方程式计算应力松弛百分率:

[0252]

$$\text{应力松弛}\% = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

[0253] 其中, L_0 是时间为 0 时 50%应变下的载荷,且 L_{12} 是在 12 小时后 50%应变下的载荷。

[0254] 在具有 0.88g/cc 或更少的密度的样品上使用 Instron™ 仪器进行抗张切口撕裂实验。几何是由 76mm×13mm×0.4mm 的计量段而组成,且在样品长度一半处具有切入样品内的 2mm 切口。在 21℃ 下以 508mm 分钟⁻¹ 将样品拉伸至断裂。以在高达最大载荷时的应变的应力 - 伸长曲线下的面积计算撕裂能量。记录至少 3 个样品的平均。

[0255] TMA

[0256] 在 30mm 直径 × 3.3mm 厚的压模成型圆盘 (在 180℃ 及 10MPa 模造压力下进行 5 分钟,然后以空气骤冷而形成) 上进行热机械分析 (透入温度)。所用仪器是 TMA7,其是购自 Perkin-Elmer 的品牌。在此测试中,以 1N 力量将具有 1.5mm 半径端部的探针 (P/N N519-0416) 施用至样品圆盘表面。以 5℃ / 分钟自 25℃ 升高温度。测量探针透入距离与温度的函数。当探针已透入样品内 1mm 时结束实验。

[0257] DMA

[0258] 在压模成型的圆盘（其是在热压制机内以 180℃ 及 10MPa 压力进行 5 分钟，然后，在压制机内以 90℃ / 分钟的水冷却而形成）上测量动态机械分析 (DMA)。使用装设于扭转试验的双悬臂夹具的 ARES 控制式应变流变计 (TA Instruments) 进行测试。

[0259] 将 1.5mm 的板材压制并切成 32×12mm 尺寸的条材。将样品二端部夹置于间隔 10mm (夹持间隔 ΔL) 的夹具之间，且施加 -100℃ 至 200℃ 的连续温阶（每阶是 5℃）。在每一温度下，以 10rad/s 的角频率测量扭转模量 G' ，应变振幅维持于 0.1% 与 4% 之间，以确保转矩足够且测量维持在线性状态。

[0260] 维持 10 克的起始静态力（自动张力模式）以避免在热膨胀发生时样品内的松弛。因此，夹持间隔 ΔL 随温度而增加，特别是在高于聚合物样品的熔点或软化点时。在最大温度时或当夹具间的间隙达 65mm 时停止测试。

[0261] 熔体指数

[0262] 根据 ASTM D 1238, 条件 190℃ / 2.16kg 测量熔体指数，或 I_2 。同样，根据 ASTM D 1238, 条件 190℃ / 10kg 测量熔体指数，或 I_{10} 。

[0263] ATREF

[0264] 根据美国专利第 4,798,081 号案及 Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; 聚乙烯及乙烯共聚物内的分支分布的确定 (Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers), J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) (其在此被全部并入以供参考) 所述的方法进行分析温度上升洗提分级 (ATREF) 分析。将要分析的组合物溶于三氯苯，且在含有惰性载体（不锈钢丸粒）的管柱内通过以 0.1℃ / 分钟的冷却速率使温度缓慢降至 20℃ 而结晶。管柱装设红外线检测器。然后，通过使洗提溶剂（三氯苯）的温度以 1.5℃ / 分钟的速率从 20℃ 缓慢增加至 120℃ 使结晶的聚合物样品自管柱洗提出而产生 ATREF 色谱曲线。

[0265] ¹³CNMR 分析

[0266] 通过将约 3 克的四氯乙烷 -d₂ / 邻二氯苯的 50/50 混合物添加至在 10mm NMR 管件内的 0.4 克样品中而制备样品。通过使管件及其内容物加热至 150℃ 而使样品溶解及均质化。使用 JEOL Eclipse™ 400MHz 光谱计或 Varian Unity Plus™ 400MHz 光谱计（相对应于 100.5MHz 的 ¹³C 共振频率）收集数据。使用每一数据档案 6 秒脉冲重复延迟的 4000 个瞬变而获得数据。为达成用于量化分析的最小信噪比，将数个数据档案加在一起。光谱宽度是 25,000Hz，且最小档案尺寸是 32K 数据点。在 130℃ 以 10mm 宽谱带探针分析样品。使用 Randall 三合一方法 (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)，在此被全部并入以供参考) 确定共聚单体结合。

[0267] 通过 TREF 的聚合物分级

[0268] 通过在 160℃ 搅拌 4 小时使 15-20 克的聚合物溶于 2 升 1,2,4-三氯苯 (TCB) 中而进行大规模的 TREF 分级。通过 15psig (100kPa) 氮气将聚合物溶液将聚合物溶液置于 3 英寸 × 4 英尺 (7.6 厘米 × 12 厘米) 钢管柱上，该钢管柱被 30-40 筛目 (600-425 μm) 球状技术质量的玻璃珠（可购自 Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801）及不锈钢，0.028" (0.7mm) 直径的切线丸粒（可购自 Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120）的 60 : 40 (v : v) 混合物填充。将管柱浸渍于起始设定为

160℃的热控制油套管内。管柱先弹道式冷却至 125℃,然后,以 0.04℃ / 分钟缓慢冷却至 20℃,且维持 1 小时。以约 65 毫升 / 分钟引入新的 TCB,同时以 0.167℃ / 分钟增加温度。

[0269] 将来自制备的 TREF 管柱的约 2000 毫升部分的洗提物收集在 16 个站(热级分收集器)内。使用旋转式蒸发器将聚合物浓缩成每一级分直到剩余约 50 至 100 毫升的聚合物溶液。在添加过量甲醇、过滤及冲洗(约 300-500 毫升的甲醇,包含最终冲洗)前将浓缩的溶液静置隔夜。在 3 位置真空辅助过滤站使用 5.0 μm 聚四氟乙烯涂覆的滤纸(可得自 Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750)上进行过滤步骤。在 60℃真空炉内使过滤的级分干燥隔夜,且在进一步测试前在分析天平上称重。

[0270] 熔体强度

[0271] 通过使用装设具有约 45 度入口角度的 2.1mm 直径的 20 : 1 模具的毛细流变计测量熔体强度(MS)。在 190℃平衡样品 10 分钟后,以 1 英寸 / 分钟(2.54 厘米 / 分钟)的速度运转活塞。标准测试温度是 190℃。以 2.4 毫米 / 秒²的加速度将样品单轴向地拉伸至位于模具下 100mm 的一组加速夹(accelerating nips)。记录所需的抗张力与夹辊的导出速度的函数。测试期间达到的最大抗张力定义为熔体强度。在展现拉伸共振的聚合物熔体的情况中,拉伸共振开始前的抗张力被作为熔体强度。以厘牛顿(cN)记录熔体强度。

[0272] 催化剂

[0273] 如果使用,术语“隔夜”是指约 16-18 小时的时间,术语“室温”是指 20-25℃的温度,且术语“混合烷”是指可购自 ExxonMobil Chemical Company 的商品名为 Isopar E[®]的 C₆₋₉ 脂肪族烃的混合物。当此处的化合物名称与其结构代表式不一致时,应参考结构代表式。在干燥氮氛围内使用干燥箱技术进行所有金属络合物的合成及所有筛选实验的制备。使用的所有溶剂是 HPLC 等级,且在使用前干燥。

[0274] MMAO 是指经改性的甲基铝恶烷,可购自 Akzo-Noble Corporation 的以三异丁基铝改性的甲基铝恶烷。

[0275] 以如下步骤进行催化剂(B1)的制备。

[0276] a) 制备 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺

[0277] 将 3,5-二-叔丁基水杨醛(3.00 克)添加至 10 毫升的异丙基胺中。溶液快速变成亮黄色。在环境温度下搅拌 3 小时后,在真空下移除挥发性物质,产生亮黄色结晶固体(97%产率)。

[0278] b) 制备 1,2-双(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-酰氧基)铅二苯甲基

[0279] 将 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(605 毫克,2.2 毫摩尔)在 5 毫升甲苯内的溶液缓慢添加至 Zr(CH₂Ph)₄(500 毫克,1.1 毫摩尔)在 50 毫升甲苯内的溶液中。将形成的暗黄色溶液搅拌 30 分钟。在减压下移除溶剂,产生呈微红棕色固体的所需产物。

[0280] 以如下步骤进行催化剂(B2)的制备。

[0281] a) 制备 (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺

[0282] 将 2-甲基环己基胺(8.44 毫升,64.0 毫摩尔)溶于甲醇(90 毫升)中,并添加二-叔丁基水杨醛(10.00 克,42.67 毫摩尔)。反应混合物搅拌 3 小时,然后,冷却至 -25℃持续 12 小时。通过过滤收集形成的黄色固体沉淀物,且用冷甲醇(2×15 毫升)清洗,然后,

在减压下干燥,产量是 11.17 克的黄色固体。¹H NMR 与作为异构物混合物的所需产物一致。

[0283] b) 制备双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)锆二苯甲基

[0284] 将(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(7.63 克,23.2 毫摩尔)在 200 毫升甲苯内的溶液缓慢添加至 $Zr(CH_2Ph)_4$ (5.28 克,11.6 毫摩尔)在 600 毫升甲苯内的溶液。形成的暗黄色溶液在 25℃搅拌 1 小时。用 680 毫升甲苯进一步稀释溶液,产生具有 0.00783M 浓度的溶液。

[0285] 助催化剂 1 四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C_{14-18} 烷基)铵盐(其后称为脂肪族伯胺硼酸盐(armeenium borate))的混合物,实质上如美国专利第 5,919,9883 号案的实施例 2 所公布的,通过长链三烷基胺(Armeen™M2HT,可得自 Akzo-Nobel, Inc.)、HCl 及 $Li[B(C_6F_5)_4]$ 反应而制备。

[0286] 助催化剂 2 双(三(五氟苯基)-铝烷)-2-十一烷基咪唑烷的混合 C_{14-18} 烷基二甲基铝盐,依据美国专利第 6,395,671 号案的实施例 16 制备。

[0287] 穿梭剂 所用的穿梭剂包含二乙基锌(DEZ, SA1)、二(异丁基)锌(SA2)、二(正己基)锌(SA3)、三乙基铝(TEA, SA4)、三辛基铝(SA5)、三乙基镓(SA6)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)(SA7)、异丁基铝双(二(三甲基硅烷基)酰胺)(SA8)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、双(正十八烷基)异丁基铝(SA10)、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)(SA11)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)(SA13)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(SA14)、乙基铝二(双(三甲基硅烷基)酰胺)(SA15)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)(SA16)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)(SA17)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(SA18)、乙基铝(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19),及乙基铝(叔丁氧化物)(SA20)。

[0288] 实施例 1-4,比较例 A*-C*

[0289] 一般的高物料通过量的平行聚合反应条件

[0290] 使用可得自 Symyx technologies, Inc. 的高物料通过量的平行聚合反应反应器(PPR)进行聚合反应,且实质上依据美国专利第 6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658,及 6,316,663 号案而进行。在 130℃且在 200psi(1.4MPa)下根据需要通过乙烯且使用 1.2 当量的助催化剂 1(以所用的总催化剂计)(当 MMAO 存在时是 1.1 当量)进行乙烯共聚合反应。一系列的聚合反应在含有 48 个呈 6×8 数组的单独反应器单元(其装设预先称重的玻璃管)的平行压力反应器(PPR)内进行。每一反应器单元内的操作体积是 600 μL。通过单独搅拌桨提供搅拌以控制每一单元的温度及压力。单体气体及骤灭气体直接垂直进入 PPR 单元内,且通过自动阀控制。通过机械臂使用注射器将液体试剂添加至每一反应器单元,且贮存器溶剂是混合烷。添加顺序是混合烷溶剂(4 毫升)、乙烯、1-辛烯共聚单体(1 毫升)、助催化剂 1 或助催化剂 1/MMAO 混合物、穿梭剂,及催化剂或催化剂混合物。当使用助催化剂 1 及 MMAO 的混合物或二催化剂的混合物时,在添加至反应器前立即在小玻璃瓶内预混合试剂。当在实验中省略试剂时,维持上述的其它添加顺序。聚合反应进行约 1-2 分钟,直到达到预定的乙烯消耗。用 CO 骤灭后,冷却反应器,且拆卸玻璃管。管件被转移至离心/真空干燥单元,且于 60℃干燥 12 小时。称重含有干燥聚合物的管件,且此重量与容器重量间的差值产生聚合物净产量。结果列于表 1。在表 1 及本申请的其它之处,

以星号 (*) 表示比较化合物。

[0291] 实施例 1-4 证明通过本发明合成线性嵌段共聚物,通过形成极窄的 MWD 证实,当 DEZ 存在时基本上是单峰共聚物,且缺乏 DEZ 时是双峰宽分子量分布的产物(分别制备的聚合物的混合物)。由于已知催化剂 (A1) 可合并比催化剂 (B1) 更多的辛烯,通过分支或密度而区分本发明所形成的共聚物的不同嵌段或链段。

[0292] 表 1

[0293] 催化剂 (A1) 催化剂 (B1) 助催化剂 MMAO 穿梭

[0294] 实施例	(μmol)	(μmol)	(μmol)	(μmol)	剂 (μmol)	产量 (g)	Mn	Mw/ Mn	己基 ¹
[0295] A*	0.06	—	0.066	0.3	—	0.1363	300502	3.32	—
[0296] B*	—	0.1	0.110	0.5	—	0.1581	36957	1.22	2.5
[0297] C*	0.06	0.1	0.176	0.8	—	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
[0298] 1	0.06	0.1	0.192	—	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
[0299] 2	0.06	0.1	0.192	—	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
[0300] 3	0.06	0.1	0.192	—	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
[0301] 4	0.06	0.1	0.192	—	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

[0302] ¹ 每 1000 个碳的 C₆ 或更高链的含量

[0303] ² 双峰分子量分布

[0304] 通过参考图式确定表 1 的聚合物的进一步特性数据。更特别地, DSC 及 ATREF 结果显示:

[0305] 实施例 1 的聚合物的 DSC 曲线显示 115.7°C 的熔点 (T_m), 且具有 158.1 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 34.5°C 显示最高峰, 且具有 52.9% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 81.2°C。

[0306] 实施例 2 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 109.7°C 熔点 (T_m) 的峰, 且具有 214.0 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 46.2°C 显示最高峰, 且具有 57.0% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 63.5°C。

[0307] 实施例 3 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.7°C 熔点 (T_m) 的峰, 且具有 160.1 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 66.1°C 显示最高峰, 且具有 71.8% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 54.6°C。

[0308] 实施例 4 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 104.5°C 熔点 (T_m) 的峰, 且具有 170.7 J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 30°C 显示最高峰, 且具有 18.2% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 74.5°C。

[0309] 比较例 A* 的 DSC 曲线显示 90.0℃ 的熔点 (T_m), 且具有 86.7J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 48.5℃ 显示最高峰, 且具有 29.4% 的峰面积。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 41.8℃。

[0310] 比较例 B* 的 DSC 曲线显示 129.8℃ 的熔点 (T_m), 且具有 237.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 82.4℃ 显示最高峰, 且具有 83.7% 的峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 47.4℃。

[0311] 比较例 C* 的 DSC 曲线显示 125.3℃ 的熔点 (T_m), 且具 143.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 81.8℃ 显示最高峰, 且具有 34.7% 的峰面积, 且在 52.4℃ 具有较低结晶峰。这两个峰间的间隔与高结晶及低结晶聚合物的存在一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 43.5℃。

[0312] 实施例 5-19, 比较例 D-F, 连续溶液聚合反应, 催化剂 A1/B2+DEZ

[0313] 在装设内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器中进行连续溶液聚合反应。将纯化的混合烷溶液 (Isopar™ E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、2.70 磅 / 小时 (1.22 千克 / 小时) 的乙烯、1-辛烯及氢 (若使用) 供应至装设用于温度控制的套管及内部热偶的 3.8 升反应器中。通过质流控制器测量到达反应器的溶剂供料。变速隔膜泵控制到达反应器的溶剂流速及压力。当泵排放时, 侧流被用于提供用于催化剂及助催化剂 1 注射管线及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质流量计测量这些流, 且通过控制阀或通过手工调节针阀而测量。剩余溶剂与 1-辛烯、乙烯, 及氢 (若被使用) 混合, 且供应至反应器。使用质流控制器根据需要将氢输送至反应器。在进入反应器前, 通过使用热交换器控制溶剂 / 单体溶液的温度。此液流进入反应器底部。使用泵及质流量计测量催化剂组分溶液, 并使其与催化剂冲洗溶剂混合并引入反应器底部。在 500psig (3.45Mpa) 下以满液体操作反应器, 并剧烈搅拌。经由反应器顶部的出口管线将产品移除。反应器的所有出口管线以水蒸气示踪且绝缘。通过与任何稳定剂或其它添加剂一起添加少量的水至出口管线且使混合物通过静式混合物而停止聚合反应。然后, 在脱挥发前使产物流通过热交换器而加热。通过使用脱挥发挤出器及水冷式粒化器挤出而回收聚合物产物。方法细节及结果列于表 2。选择的聚合物性质列于表 3。

[0314]

表2 制备示例聚合物的方法细节

实施例	C ₆ H ₁₆ kg/h	溶剂 kg/h	H ₂ scm ¹	T °C	催化剂 Al ² ppm	催化剂Al 流速 kg/h	B2 ³ ppm	B2 流速 kg/h	DEZ 浓度 %	DEZ 流速 kg/h	助催化剂 浓度 ppm	助催化剂 流速 kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合 速度 ⁵ kg/h	转化率 % ⁶	固体 %	效率 ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	"	"	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	-	-	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* 比较例，非本发明实施例

1 标准 cm³/min

2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酞酰基](2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-基)甲烷)] 铅二甲苯

3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)铅二甲苯

4. 反应器内之摩尔比例

5. 聚合物生产速度

6. 反应器内之乙烯转化百分率

7 效率，千克聚合物/克M，其中M=g Hf + g Zr

[0315]

表3 示例聚合物的性能

实施 例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔化热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

[0316] 如先前实施例般通过 DSC 及 ATREF 测试形成的聚合物。结果如下：

[0317] 实施例 5 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 119.6℃熔点 (T_m) 的峰,且具有 60.0J/g

的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 47.6℃ 显示最高峰,且具有 59.5% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 72.0℃。

[0318] 实施例 6 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 115.2℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具 60.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 44.2℃ 显示最高峰,且具有 62.7% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 71.0℃。

[0319] 实施例 7 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 121.3℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 69.1J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 49.2℃ 显示最高峰,且具有 29.4% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 72.1℃。

[0320] 实施例 8 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 123.5℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 67.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.1℃ 显示最高峰,且具有 12.7% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 43.4℃。

[0321] 实施例 9 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.6℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 73.5J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 80.8℃ 显示最高峰,且具有 16.0% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 43.8℃。

[0322] 实施例 10 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 115.6℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 60.7J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 40.9℃ 显示最高峰,且具有 52.4% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 74.7℃。

[0323] 实施例 11 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 113.6℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 70.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 39.6℃ 显示最高峰,且具有 25.2% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 74.1℃。

[0324] 实施例 12 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 113.2℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 48.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示没有等于或高于 30℃ 的峰。(用于进一步计算目的, T_{crystaf} 因此设定为 30℃)。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 83.2℃。

[0325] 实施例 13 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 114.4℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 49.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 33.8℃ 显示最高峰,且具有 7.7% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 84.4℃。

[0326] 实施例 14 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.8℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 127.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 72.9℃ 显示最高峰,且具有 92.2% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 47.9℃。

[0327] 实施例 15 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 114.3℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 36.2J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 32.3℃ 显示最高峰,且具有 9.8% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 82.0℃。

[0328] 实施例 16 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 116.6℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 44.9J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 48.0℃ 显示最高峰,且具有 65.0% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 68.6℃。

[0329] 实施例 17 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 116.0℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 47.0J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 43.1℃ 显示最高峰,且具有 56.8% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 72.9℃。

[0330] 实施例 18 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 120.5℃ 熔点 (T_m) 的峰,且具有 141.8J/g

g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 70.0°C 显示最高峰,且具有 94.0% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 50.5°C。

[0331] 实施例 19 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.8°C 熔点 (T_m) 的峰,且具有 174.8J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.9°C 显示最高峰,且具有 87.9% 的峰面积。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 45.0°C。

[0332] 比较例 D* 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 37.3°C 熔点 (T_m) 的峰,且具有 31.6J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线显示没有等于或高于 30°C 的峰。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 7.3°C。

[0333] 比较例 E* 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.0°C 熔点 (T_m) 的峰,且具有 179.3J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 79.3°C 显示最高峰,且具有 94.6% 峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 44.6°C。

[0334] 比较例 F* 的聚合物的 DSC 曲线显示具有 124.8°C 的熔点 (T_m) 的峰,且具有 90.4J/g 的熔化热。相对应的 CRYSTAF 曲线在 77.6°C 显示最高峰,且具有 19.5% 的峰面积。此二峰间的间隔与高结晶及低结晶聚合物的存在一致。DSC T_m 与 T_{crystaf} 间的差值是 47.2°C。

[0335] 物理性质测试

[0336] 评估聚合物样品的物理性质,例如耐高温性质(以 TMA 温度测试证实)、丸粒粘合强度、高温回复性、高温压缩变定及储能模量比例 ($G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$)。在此测试中包括若干可购得的产品:比较例 G* 是实质上线性的乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY[®], 可得自陶氏化学公司),比较例 H* 是弹性的实质上线性的乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY[®] EG8100, 可得自陶氏化学公司),比较例 I* 是实质上线性的乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY[®] PL1840, 可得自陶氏化学公司),比较例 J* 是氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯的三嵌段共聚物 (KRATON[™]G1652, 可得自 KRATON Polymers),比较例 K* 是热塑性硫化物 (TPV, 含有分散于其内的聚烯烃掺合物的交联弹性体)。结果列于表 4。

[0337] 表 4 高温机械性能

[0338]

实施 例	MA-1mm 透入 (°C)	丸粒黏着强度 lb/ft ² (kPa)	G' (25°C) / G' (100°C)	300%应变 回复 (80°C) (%)	压缩变定 (70°C) (%)
D*	51	-	9	失败	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141(6.8)	9	失败	100
5	104	0(0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失败	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-

15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0(0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463(22.2)	89	失败	100
H*	70	213(10.2)	29	失败	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失败	100
K*	152	-	3	-	40

[0339] 在表 4 中,比较例 F*(由使用催化剂 A1 及 B1 的同时聚合反应形成的两种聚合物的物理掺合物)具有约 70℃的 1mm 透入温度,而实施例 5-9 具有 100℃或更高的 1mm 透入温度。另外,实施例 10-19 皆具有大于 85℃的 1mm 透入温度,且大部份具有大于 90℃或甚至大于 100℃的 1mm TMA 温度。这表明与物理掺合物相比,新型聚合物具有在高温下较佳的尺寸稳定性。比较例 J*(商用 SEBS)具有约 107℃的良好 1mm TMA 温度,但其具有约 100%

的极差（高温 70℃）压缩变定，且在高温（80℃）和 300%应变回复下也无法回复（样品断裂）。因此，此例示的聚合物具有甚至在某些可购得的高性能热塑性弹性体中亦不可获得的独特的性质组合。

[0340] 相似地，表 4 对于本发明聚合物显示 6 或更少的低（良好）的储能模量比例， $G' (25^{\circ}\text{C}) / G' (100^{\circ}\text{C})$ ，而物理掺合物（比较例 F*）具有 9 的储能模量比例，相似密度的无规乙烯 / 辛烯共聚物（比较例 G*）具有大于一个数值等级的储能模量比例（89）。所需地，聚合物的储能模量比例尽可能接近 1。这些聚合物相对较不受温度影响，且由这些聚合物制得的制品可有用地用于广的温度范围。该低的储能模量比例及与温度无关的特征在弹性体应用中特别有用，例如，在压敏性粘合剂制剂中。

[0341] 表 4 的数据也证明本发明聚合物拥有改良的丸粒粘合强度。特别地，实施例 5 具有 0Ma 的丸粒粘合强度，意味着与显示相当大粘合的比较例 F 及 G 相比，其在测试条件下自由流动。粘合强度是重要的，因为具有大粘合强度的聚合物的大量运送可造成产品在贮存或运送时结块或黏结在一起，造成差的处理性质。

[0342] 本发明聚合物的高温（70℃）压缩变定一般是良好的，意思是一般是少于约 80%，优选是少于约 70%，且特别是少于约 60%。相反地，比较例 F、G、H 及 J 皆具有 100%的 70℃压缩变定（最大可能值，表示无回复）。良好的高温压缩变定（低数值）对于例如垫片、窗框、O- 型环等的应用是特别需要的。

[0343]

表5 环境温度机械性能

实施 例	弯曲 模量 (MPa)	抗张 模量 (MPa)	抗张 强度 ¹ (MPa)	断裂伸 长率 ¹ (%)	抗张 强度 (MPa)	断裂伸 长率 (%)	磨损: 体积 损失 (mm ³)	抗长切 口撕裂 强度 (mJ)	100 % 应变 回复 21℃ (%)	300 %应变 回复 21℃ (%)	回缩 应力 150 % 应变 (kPa)	压缩 应变 21℃ (%)	应力 松弛 50 % 应变 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1. 在51cm/min时测试
2. 在38℃下测量12小时

[0344] 表 5 显示新型聚合物与各种比较聚合物在环境温度时的机械性质结果。可看出当根据 ISO 4649 测试时,本发明聚合物具有良好耐磨性,一般显示少于约 90mm³,优选是少于

约 80mm^3 ，且特别是少于约 50mm^3 的体积损失。在此测试中，较高数值表示较高体积损失和较低耐磨性。

[0345] 通过抗张切口撕裂强度测量，本发明聚合物的撕裂强度一般是 1000mJ 或更高，如表 5 所示。本发明聚合物的撕裂强度可高达 3000mJ ，或甚至高达 5000mJ 。比较聚合物一般具有不高于 750mJ 的撕裂强度。

[0346] 表 5 亦显示本发明聚合物具有比某些比较样品更佳的在 150% 应变时的回缩应力（由较高的回缩应力值证明）。比较例 F^* 、 G^* 及 H^* 在 150% 应变时具有 400kPa 或更少的回缩应力值，而本发明聚合物在 150% 应变时具有 500kPa （实施例 11）至高达约 1100kPa （实施例 17）的回缩应力值。具有高于 150% 回缩应力值的聚合物在弹性应用中相当有用，例如，弹性纤维及织物，特别是非机织的织物。其它应用包含尿片、卫生用品及医疗用衣物的束腰带应用，例如，垂悬带及弹性带。

[0347] 表 5 亦显示，例如，与比较例 G^* 相比较，本发明聚合物的应力松弛（在 50% 应变时）也被改良（更少）。较低的应力松弛意味着，需要在体温下长时间维持弹性性能的应用中（例如尿片及其它衣物），该聚合物较好地维持其力。

[0348] 光学测试

[0349] 表 6 聚合物光学性能

[0350]

实施例	内部浊度 (%)	透明度 (%)	45° 光泽度 (%)
F^*	84	22	49
G^*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62

15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

[0351] 表 6 中报导的光学性质以实质缺乏定向的压模成型膜为基础。由于聚合反应中使用的链穿梭剂量的变化而造成的结晶尺寸变化,聚合物的光学性质可在广范范围变化。

[0352] 多嵌段共聚物的萃取

[0353] 进行实施例 5、7 及比较例 E* 的聚合物的萃取研究。在该实验中,将聚合物样品称重于烧结玻璃萃取套管内,且装配于 Kumagawa 型萃取器内。用氮气吹扫具有样品的萃取器,且将 350 毫升的二乙基醚注入 500 毫升圆底烧瓶中。然后,将烧瓶装配至萃取器。加热醚并同时搅拌。当醚开始冷凝于套管内记录时间,且在氮气下进行萃取 24 小时。此时,停止加热,且使溶液冷却。留于萃取器内的任何醚返回到烧瓶。在环境温度和真空下蒸发烧瓶内的醚,且使用氮气吹干形成的固体。使用己烷连续清洗将任何残余物转移至经称重的瓶内。然后,使用另外的氮气吹扫而蒸发混合的己烷清洗物,且在 40℃ 的真空下使残余物干燥隔夜。使用氮气吹干萃取器内的任何剩余醚。

[0354] 然后,将注入 350 毫升己烷的第二个干净圆底烧瓶与萃取器连接。己烷被加热回流并搅拌,且在己烷第一次被注意到冷凝至套管内后维持回流 24 小时。然后,停止加热,并使烧瓶冷却。将萃取器内剩余的任何己烷转移回到烧瓶。通过在环境温度和真空下蒸发而移除己烷,且使用连续的己烷清洗将烧瓶内剩余的任何残余物转移至经称重的瓶内。通过氮气吹扫而蒸发烧瓶内的己烷,且在 40℃ 时使残余物真空干燥隔夜。

[0355] 将萃取后留于套管内的聚合物样品从套管转移至经称重的瓶内,且在 40℃ 真空干燥隔夜。结果列于表 7。

[0356] 表 7

[0357]

样品	重量 (g)	醚可溶物 (g)	醚可溶物 (%)	C ₈ 摩尔 百分比 ¹	己烷 可溶物 (g)	己烷可溶物 (%)	C ₈ 摩尔 百分比 ¹	残余 C ₈ 摩尔 百分比 ¹
比较例 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
实施例 5	1.006	0.041	4.08	—	0.040	3.98	14.2	11.6
实施例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

[0358] 1. 由 ¹³CNMR 确定

[0359] 另外的聚合物实施例 19A-F, 连续溶液聚合反应, 催化剂 A1/B2+DEZ

[0360] 在计算机控制的充分混合反应器内进行连续溶液聚合反应。纯化的混合烷溶剂 (Isopar™E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯, 及氢 (若被使用) 被混

合且供应至 27 加仑的反应器中。通过质流控制器测量到达反应器的供料。进入反应器之前,通过使用以乙二醇冷却的热交换器控制供料流的温度。使用泵及质流计计量催化剂组分溶液。在约 550psig 压力下以满液体运行反应器。离开反应器时,将水及添加剂注射至聚合物溶液内。水使催化剂水解,并终止聚合反应。然后,在二阶段脱挥发的制备中加热后反应器溶液。在脱挥发处理期间移除溶剂及未反应的单体。将聚合物熔体泵取至用于水下丸粒切割的模具中。

[0361] 处理细节及结果列于表 7a。选定的聚合物性质列于表 7b-7c 中。

[0362]

表7a 聚合条件

实施 例	C ₂ H ₄ lb/h	C ₄ H ₁₆ lb/h	溶剂 lb/h	H ₂ scm ¹	T °C	催化 剂 A1 ² 浓度 ppm	催化 剂 A1 ² 流速 lb/h	催化 剂 B2 ³ 浓度 ppm	催化 剂 B2 ³ 流速 lb/h	DEZ 浓度 wt%	DEZ 流速 lb/h	助催化 剂 t1 浓度 ppm	助催化 剂 t1 流速 lb/h	助催化 剂 t2 浓度 ppm	助催化 剂 t2 流速 lb/h	聚合 物 中的 [Zn] ⁴ ppm	聚合 速度 ⁵ lb/h	转化 率 ⁶ wt%	聚合 物 wt%	效率 ⁷
19a	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19b	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19c	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19d	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19e	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19f	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19g	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19h	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19i	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19j	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1. 标准 cm³/min
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基](2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷) 给二甲基
3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基) 给二甲基
4. 通过质量平衡计算的最终产物内的ppm
5. 聚合物生产率
6. 反应器内之乙烯转化重量百分率
7. 效率, 千克聚合物/克M, 其中g M=g Hf + g Z

[0363]

表7b 聚合物物理性能

聚合物实施例 序号	密度 (g/cc)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔化热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	TCRYSTAF (°C)	T _m - TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 峰面积 (wt%)
19g	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19h	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-

表7c 示例聚合物的平均嵌段指数

实施例	Zn/C ₂ ²	平均 BI
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

1. 有关计算各种聚合物的嵌段指数的额外信息公布于美国专利申请序号第_____号案(知道时补入), 发明名称“乙烯/α-烯烃嵌段共聚体”, 2006年3月15日申请, 以Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt等人之名, 让渡给Dow Global Technologies Inc., 其公布内容在此被全部并入以供参考。
2. Zn/C₂*1000=(Zn供料速率*Zn浓度/1000000/Zn的M_w)/(总乙烯供料流速*(1-分级乙烯转化率)/乙烯的M_w)*1000。请注意“Zn/C₂*1000”中的“Zn”指聚合反应方法中使用的二乙基锌(“DEZ”)中的锌的量, 且“C₂”指聚合反应方法中使用的乙烯的量。

[0364] 实施例 20-22- 乙烯 / α - 烯烃共聚体

[0365] 在计算机控制的充分混合反应器内进行连续溶液聚合反应。将经纯化的混合烷溶

剂 (ISOPAR™ E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯, 及氢 (若被使用) 混合并供应至 102 升的反应器中。通过质流控制器测量到达反应器的供料。在进入反应器之前, 通过使用以乙二醇冷却的热交换器控制供料流的温度。使用泵及质流量计计量催化剂组分溶液。在约 550psig 压力下以满液体运行反应器。离开反应器时, 将水及添加剂注射于聚合物溶液内。水使催化剂水解, 且终止聚合反应。然后, 在用于二阶段脱挥发作用的制备中加热后反应器溶液。在脱挥发处理期间移除溶剂及未反应单体。将聚合物熔体泵取至模具以供水下丸粒切割。处理细节及结果列于表 8。

[0366] 实施例 23-26- 乙烯 / α - 烯烃共聚体

[0367] 在装设内部搅拌器的计算机控制充分混合的反应器内进行连续溶液聚合反应。将经纯化的混合烷溶剂 (ISOPAR™ E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯, 及氢 (若使用) 供应至装设用于控制温度的套管及内部热偶的 5.0 升反应器中。通过质流控制器测量供应至反应器的溶剂。变速的隔膜泵控制到达反应器的溶剂流速及压力。在泵的排放处, 侧流被提供用于催化剂及助催化剂 1 注射管线及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质流量计测量这些流体, 且通过控制阀或通过人工调节针阀而控制这些流体。剩余溶剂与 1-辛烯、乙烯, 及氢 (若使用) 混合, 并被供应至反应器中。使用质流控制器以在需要时将氢递送至反应器中。在进入反应器前, 通过使用热交换器而控制溶剂 / 单体溶液的温度。此流体进入反应器底部。使用泵及质流量计计量催化剂组分溶液, 并且其与催化剂冲洗溶剂混合并引至反应器底部内。在 406psig (2.8MPa) 时以满液体运行反应器, 并剧烈搅拌。通过反应器顶部的出口管线移除产物。反应器的所有出口管线以水蒸气追踪并绝缘。通过与任何稳定剂或其它添加剂一起而添加少量的水至出口管线内且使混合物通过静式反应器而停止聚合反应。然后, 通过热交换器加热产物流, 且在水冷却前使其通过串联的两个脱挥发器。处理细节及结果列于表 8。

[0368] 实施例 20-26 的测试

[0369] 标准 CRYSTAF 方法。通过结晶分析分级 (CRYSTAF) 使用可购自 PolymerChar, 巴伦西亚, 西班牙的 CRYSTAF 200 单元确定分支分布。将样品溶于 160℃ 的 1,2,4-三氯苯 (0.66 毫克 / 毫升) 持续 1 小时, 且在 95℃ 下稳定 45 分钟。以 0.2℃ / 分钟的冷却速率, 将取样温度从 95 至 30℃。使用红外线检测器以测量聚合物溶液浓度。在温度降低聚合物结晶时测量累积可溶性浓度。累积分布的分析衍化反映聚合物的短链分支分布。

[0370] 通过包含于 CRYSTAF 软件 (2001. b. 版, PolymerChar, 巴伦西亚, 西班牙) 的峰分析模块鉴别 CRYSTAF 峰温度及面积。CRYSTAF 峰发现路径确定了以 dW/dT 曲线的最大值的峰温度及衍化曲线的鉴别峰的任一侧上的最大正偏移间的面积。为计算 CRYSTAF 曲线, 优选的处理参数是 70℃ 的温度极限及高于 0.1 温度极限且低于 0.3 温度极限的平滑参数。每一样品的 CRYSTAF 峰温度及峰面积列于下表 9。

[0371] 聚合物的 DSC 标准方法。使用装设 RCS 冷却附件及自动取样器的 TAI Q1000 型 DSC 确定差式扫描量热术结果。使用 50 毫升 / 分钟的氮吹扫气体流。在压制机内在约 175℃ 下将样品压成薄膜并熔化, 然后, 以空气冷却至室温 (25℃)。然后, 将样品 (~ 3-10 毫克) 切成 6mm 直径的圆盘, 准确地称重, 置于轻铝锅内 (~ 50 毫克), 然后, 卷曲关闭。通过下列温度分布研究样品的热行为。将样品快速加热至 180℃, 且维持等温 3 分钟以移除任何先前的热历史。然后, 以 10℃ / 分钟的冷却速率将样品冷却至 -40℃, 且在 -40℃ 维持 3 分

钟。然后,以 10℃ / 分钟加热速率将样品加热至 150℃。记录冷却及第二次加热曲线。确定熔化峰 (T_m) 及冷却峰 (T_c)。

[0372] 若观察到微小的熔化或冷却峰,将此峰标注为 T_{m2} 或 T_{c2} 。每一实施例的熔化热 (T_m 及 T_c) 列于下表 9 中。

[0373] GPC 方法。凝胶渗透色谱系统是由 Polymer Laboratories PL-210 型或 Polymer Laboratories PL-220 型仪器的任一者所组成。在 140℃ 下操作管柱及旋转格室。使用三个 Polymer Laboratories 10- 微米混合式 -B 管柱。溶剂是 1,2,4- 三氯苯。在 50 毫升的含有 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的溶剂内以 0.1 克聚合物的浓度制备样品。通过在 160℃ 下轻微搅拌 2 小时而制备样品。所用的注射体积是 100 微升,且流速是 1.0 毫升 / 分钟。

[0374] 用 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物 (分子量范围是 580 至 8,400,000 道尔顿,且以 6 个“鸡尾酒式”混合物排列,且个别分子量间具有至少 10 个分隔) 进行 GPC 管柱组的校正。标准物购自 Polymer Laboratories (什罗普郡,英国)。对于等于或大于 1,000,000 的分子量,在 50 毫升溶剂内以 0.025 克制备聚苯乙烯标准物,且对于少于 1,000,000 分子量,在 50 毫升溶剂内以 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80℃ 溶解聚苯乙烯标准物,并温和搅拌 30 分钟。先操作窄标准物混合物,且以最高分子量组分递减的顺序,以使降解达到最小。使用下列方程式 (如 Williams 及 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 所述) 将聚苯乙烯标准物的峰分子量转化成聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。使用 Viscotek TriSEC 软件 3.0 版进行聚乙烯等量分子量计算。在表 9 中,记录了重均分子量 M_w 、数均分子量 M_n , 及其比例 M_w/M_n 。

[0375] 密度。根据 ASTM D 1928 制备用于测量密度的样品。使用 ASTM D792, 方法 B (其在此被并入以供参考) 在 1 小时的样品压制内进行密度测量。每一样品的密度列于下表 9 中。

[0376] 熔体指数。根据 ASTM D 1238, 条件 190℃ / 2.16kg 测量熔体指数, I_2 。同样,根据 ASTM D 1238, 条件 190℃ / 10kg 测量熔体指数, I_{10} 。每一样品的 I_2 、 I_{10} 及 I_{10}/I_2 比例列于下表 9 中。

[0377]

表8 实施例20-26的方法条件和结果

实施例	C ₂ H ₄ kg/h	C ₆ H ₁₆ kg/h	溶剂	H ₂ sccm ¹	温度 °C	催化剂A1 ² ppm	流速 kg/h	催化剂B2 ³ ppm	流速 kg/h	DEZ 浓度 %	DEZ 流速 kg/h	助催化剂1 浓度 ppm	助催化剂1 流速 kg/h	助催化剂2 浓度 ppm	助催化剂2 流速 kg/h	聚合物中的 Zn ⁴ ppm	聚合 速度 ⁵ kg/h	转化率 ⁶ %	固体 %	效率 ⁷
20 ⁸	25.0	14.5	150.2	4122	120	410	0.26	200	0.12	0.0	0.00	4500	0.30	524	0.29	0	38.8	88.3	17.5	293
21 ⁸	25.0	14.2	150.4	267	120	410	0.28	200	0.10	3.0	0.47	4583	0.29	524	0.22	370	38.4	88.4	17.4	281
22 ⁸	25.0	15.8	149.3	55	120	378	0.33	100	0.21	3.0	0.79	4500	0.32	260	0.75	588	40.3	88.3	18.0	278
23 ⁹	2.5	4.1	22.0	2	120	150	0.097	76.6	0.036	0.532	0.2	1008	159	0	0	244	4.0	89.0	14.0	231
24 ⁹	2.8	4.1	21.6	2	120	150	0.095	76.6	0.041	0.532	0.2	1008	163	0	0	250	4.0	90.0	14.0	230
25 ¹⁰	2.5	4.5	21.0	345	121	150	0.092	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.17	0	0	732	4.1	90.0	16.4	233
26 ¹⁰	2.7	3.6	21.0	200	121	150	0.094	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.16	0	0	750	4.0	90.0	16.0	232

1. 标准 cm³/min
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酞胺基](2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷)铅二甲基
3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)锆二甲基
4. 通过质量平衡计算的最终产物内的ppm
5. 聚合物生产速率
6. 反应器内的乙烯转化重量百分率
7. 效率, 千克聚合物/克M, 其中g M=g Hf + g Z
8. 添加剂包装物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及100 ppm Chimmasorb 2020.
9. 添加剂包装物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及60 ppm Chimmasorb 2020.
10. 添加剂包装物: 1200 ppm Irganox 1010.

[0378]

表9 实施例20-24和其它比较聚合物的各种物理性能

实施例	密度 (g/cm ³)	I ₂ ⁷	I ₀ ⁷	I ₀ /I ₂ ⁷	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔化热 (J/g)	T _m /T _{m2} (°C)	T _g /T _{g2} (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (%)
20	0.8741	1.0	13.0	13.0	148,300	13,100	11.3	50	122	107	77	46	14
21	0.8750	4.9	33.5	6.8	81,800	41,700	2.0	49	121	97	36	84	12
22	0.8774	11.2	75.2	6.7	66,400	33,700	2.0	49	119	99	40	79	13
23	0.8667	1.2	8.2	6.8	126,200	57,100	2.2	22	116	86	30	86	6
24	0.8771	0.9	6.2	6.9	124,000	60,200	2.1	58	117	97	40	77	47
ENGAGE® 8100 ¹	0.8710	1.1	8.2	7.4	114,500	56,500	2.0	48	59	45	NM	NA	NM
ENGAGE® 8200 ²	0.8712	4.9	37.1	7.6	79,900	39,200	2.0	52	64	46	NM	NA	NM
LPE ³	0.8707	10.4	87.4	8.4	67,200	31,400	2.1	52	64/49	46	NM	NA	NM
[70% LPE & 30% 12450N] ⁴	0.8936	11.4	84.0	7.4	65,300	25,500	2.6	98	127/66	114/49	NM	NA	NM
KRATON® 1652 ⁵	0.9076	0.24	2.57	10.7	37,400	34,400	1.1	17	14	3	NM	NA	NM
VECTOR® 4211 ⁶	0.9417	3.1	23.7	7.6	53,500	49,300	1.1	ND	ND	ND	NM	NA	NM

1. ENGAGE® 8100是从The Dow Chemical Co., Midland, MI获得的聚烯烃弹性体。

2. ENGAGE® 8200是从The Dow Chemical Co., Midland, MI获得的聚烯烃弹性体。

3. LPE是如Lai等人在美国专利第5,272,236, 5,278,272, 5,665,800及5,783,638号案所述的均匀分枝的基本线性聚乙烯。

4. 12540N是来自The Dow Chemical Company, Midland, MI的高密度聚乙烯。

5. KRATON® 1652是从Kraton Polymers, Houston, TX获得的SEBS共聚物。

6. VECTOR® 4211是来自Dexco Polymers, Houston, TX的SIS。

7. 在190 °C下测量。

8. 通过在Haake混合器体内使此二组份掺合制备此样品。

NM: 未测得
NA: 不可应用
ND: 未检测

[0379] 抗张机械性质。使用 ASTM D 1708 微抗张样本测量单轴张力的应力 - 应变行为。使用 Instron 在 21°C 以 500 %分⁻¹ 拉伸样品。以 5 个样品的平均报导每一样品的抗张强度及断裂伸长率, 列于下表 10 中。

[0380] 热机械分析 (TMA)。在 30mm 直径 × 3.3mm 厚的压模成型圆盘 (在 180℃ 及 10MPa 模造压力下进行 5 分钟, 然后以空气骤冷而形成) 上施加透入温度。所用仪器是 Perkin-Elmer TMA 7。在此测试中, 以 1N 力量将具 1.5mm 半径端部的探针 (P/N N519-0416) 施用至样品圆盘表面。以 5℃ / 分钟从 25℃ 升高温度。测量探针透入距离与温度的函数。在探针已透入样品内 1mm 时结束实验。每一样品的 1mm 穿入温度列于下表 10 中。

[0381] 表 10. 实施例 20-26, ENGAGE® 8100, ENGAGE® 8200, KRATON® 1652, LPE³, 12450N 及 VECTOR® 4211 的抗张强度及热机械性能

[0382]

实施例	TMA-1mm 透入 (°C)	抗张强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
20	50	8	1,349
21	100	13	1,459
22	101	9	1,623
23	96	12	1,355
24	112	22	955
25	41	NM	NM
26	54	NM	NM
ENGAGE® 8100 ¹	70	15	829
ENGAGE® 8200 ²	56	6	563
LPE ³	53	12	1,277
[70% LPE & 30% 12450N ⁴] ⁷	62	15	1,097
KRATON® 1652 ⁵	107	32	609
VECTOR® 4211 ⁶	85	15	1209

[0383] ¹ ENGAGE® 8100 是从 The Dow Chemical Co, Midland, MI 获得的聚烯烃弹性体。

[0384] ² ENGAGE® 8200 是从 The Dow Chemical Co., Midland, MI 获得的聚烯烃弹性体。

[0385] ³ LPE 是如 Lai 等人在美国专利第 5, 272, 236, 5, 278, 272, 5, 665, 800 及 5, 783, 638 号案所述的均匀分枝的基本线性聚乙烯。

[0386] ⁴ 12540N 是来自 The Dow Chemical Company, Midland, MI 的高密度聚乙烯。

[0387] ⁵ KRATON® 1652 是从 Kraton Polymers, Houston, TX 获得的 SEBS 共聚物。

[0388] ⁶ VECTOR® 4211 是来自 exco Polymers, Houston, TX 的 SIS。

[0389] ⁷ 通过在 Haake 混合器钵内使此二组份掺合而制造此样品。

[0390] 乙烯 / α - 烯烃共聚体实施例 27-31, 31a 及 31b

[0391] 使用相似于此处实施例 22 所述的方法制备实施例 27、29 及 31b。

[0392] 实施例 28, 30, 31 及 31a 的处理细节

[0393] 在计算机控制的充分混合的反应器内进行连续溶液聚合反应。将经纯化的混合烷溶剂 (ISOPAR™ E, 可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯, 及氢 (若使用) 混合, 且供应至 39 加仑的反应器中。通过质流控制器测量到达反应器的供料。在进入反应器之前, 通过使用乙二醇冷却的热交换器控制供料流的温度。使用泵及质流计量催化剂量溶液。在约 725psig 压力下以满液体操作反应器。在离开反应器时, 将水及添加剂注射于聚合物溶液内。水使催化剂水解, 并且终止聚合反应。然后, 在二阶段脱挥发的制备中加热后反应器溶液。在脱挥发处理期间移除溶剂及未反应单体。聚合物熔体被泵取至用于水下丸粒切割的模具中。实施例 27-31、31a, 及 31b 的共聚体的处理细节及结果列于表 10a 中。选择聚合物的性质列于表 10b 及 10c 中。

[0394]

表10a 实施例27-31, 31a-31d的方法条件和结果

共聚体 实施例	C ₃ H ₄ kg/h	C ₄ H ₆ kg/h	溶剂 kg/h	H ₂ sccm ¹	温度 °C	Al ² ppm	催化剂 Al ¹ 流速 kg/h	催化剂 B ₂ ³ 流速 kg/h	DEZ 浓度 ppm	DE Z 流速 kg/h	助催化 剂 1 浓度 ppm	助催化 剂 1 流速 kg/h	助催化 剂 2 浓度 ppm	助催化 剂 2 流速 kg/h	在聚合 物中的 Zn ppm	聚合 速度 ⁵ kg/hr	转化率 % ⁶	固体 %	效率 ⁷	
27 ^a	22.8	45.4	179.7	217	120	400	0.27	100	0.087	3.0	0.25	4500	0.23	524	0.094	194	38.1	87.5	17.4	331
28 ^a	55.4	30.2	426.7	716	120	526	0.63	299	0.23	4.8	0.43	4786	0.79	348	0.49	228	89.7	88.6	18.5	224
29 ^a	28.8	43.4	200.6	115	126	378	0.34	109	0.46	3.0	0.33	4500	0.45	260	0.31	250	39.2	89.9	16.2	220
30 ^a	50.4	36.0	430.2	2499	120	543	0.60	299	0.12	5.0	0.41	5140	0.62	1377	0.12	238	85.5	87.6	17.7	237
31 ^a	54.9	32.7	420.7	547	120	526	0.72	299	0.24	4.8	0.86	4786	0.88	348	0.98	448	92.0	88.7	19.2	203
31 ^a	55.4	33.2	426.7	600	120	555	0.94	299	0.38	5.0	1.23	4925	1.22	1377	0.37	670	91.7	88.5	18.9	143
31b ^a	25.0	47.9	181.9	60	120	500	0.29	200	0.18	5.0	0.66	6000	0.36	518	0.66	821	40.4	88.5	18.1	221
31c ^a	52.2	30.3	438.8	132	120	654	0.85	148	0.16	5.0	1.3	5400	0.90	399	1.35	762	85.5	91.4	17.3	147
31d ^a	48.6	43.4	393.1	520	115	235	1.65	148	0.25	5.0	1.0	5521	0.67	860	0.49	559	90.9	88.4	20.5	213

1. 标准 cm³/min
2. [N-(2, 6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基] (2-异丙基苯基) (α-萘-2-二基) (6-吡啶-2-二基) 甲烷) 给二甲基
3. 双-(1-(2-甲基环己基)乙基) (2-酰氧基-3, 5-二(叔丁基)苯基) 亚胺基) 给二甲基
4. 通过质量平衡计算的最终产物内的ppm
5. 聚合物生产率
6. 反应器内的乙烯转化重量百分率
7. 效率, 千克聚合物/克M, 其中g M=g HF + g Z
8. 添加剂包装物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及100 ppm Chimmasorb 2020.
9. 添加剂包装物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及80 ppm Chimmasorb 2020.

[0395]

表10b 实施例27-31，31a-31d的各种物理性能

实施例	密度 (g/cc)	I2 ¹	I10 ¹	I10/I2 ¹	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	熔化热 (J/g)	T _m (°C)	T _i (°C)	Tcrystaf (°C)	Tm-Tcrystaf (°C)	Crystaf 峰面积
27	0.8649	0.9	6.4	7.1	135,000	64,800	2.1	26	120	92	30	90	90
28	0.8769	1.0	6.9	6.9	127,200	58,200	2.2	57	120	97	41	79	13
29	0.8929	1.0	7.0	6.9	107,500	52,500	2.0	89	120	101	63	57	83
30	0.8665	5.0	36.0	7.3	93,200	41,100	2.3	30	122	97	30	92	93
31	0.8775	5.0	34.5	6.9	84,300	42,400	2.0	54	119	95	41	78	29
31a	0.8783	14.6	96.9	6.6	63,600	32,100	2.0	51	116	94	37	80	13
31b	0.8780	32.9	215.6	6.6	52,200	28,000	1.9	54	119	97	39	80	6
31c	0.8699	15.2	95.6	6.3	60,100	30,900	1.9	44	108/40	74	NM	NM	NM
31d	0.8701	13.9	100.2	7.2	68,400	34,800	2.0	31	117	98	NM	NM	NM

¹ 在190° C下测量。

[0396] 表 10c 实施例 27-31,31a-31d 的抗张和热机械性能

[0397]

实施例	TMA, 1 mm 透入 (°C)	抗张强度 (MPa)	断裂伸长 率 (%)
27	83	12	1,305
28	107	16	1,002
29	119	26	1,063
30	68	8	1,646
31	100	13	1,313
31a	95	9	1,520
31b	88	4	1,507
31c	51	8	1,420
31d	NM	4	2,201

[0398] 制备粘合剂配方的一般步骤

[0399] 使用具有 Haake 计算机控制程序的 18mm 30 : 1L/D 的双螺杆 Leistritz 挤出器 (Micro18GL, 购自 American Leistritz Extruder Corporation, 萨默维尔, 新泽西) 以配制粘合剂。螺杆设计是 30 : 1L/D 共旋转双螺杆, 其具有二区段的用于剪切混合的一系列捏合块, 在前者是前进区段, 其后是迫使掺合物通过股材模具的加压区段。非供料喉区域设定为 80, 120, 145, 160, 及 160°C。模具加热至 160°C。使用经校正的 K-TRON 供料器 (一个用于增粘剂另一个用于聚合物) 制备压敏性粘合剂 (PSA) 配方。在第 2 区域使用经校正的正置换泵注射油。取决于掺合物, 以 150 至 200rpm 的驱动速度转动挤出器的螺杆, 以产生最大掺合。在将挤出物收集于蜡纸衬底的盘内之前将其吹扫约 3 分钟。干燥掺合热熔体粘合剂 (HMA) 掺合物的组分被, 然后, 通过一个 K-TRON 供料器将其作为单一组分进料。使用高密度聚乙烯 (HDPE) 聚苯乙烯棒 (polyrod) 将经掺合的供料连续推入挤出机内。如前所述, 在将挤出物收集于盘内之前将其吹扫约 3 分钟。

[0400] 虽然这些特别模品是在微双螺杆挤出器上制备的, 但也可使用其它混合方法。这些方法包含使用 Sigma 刀混合器或 Haake 钵混合器。一般程序会将混合器预热至约 163°C (325° F)。在某些情况中, 氮气层可用于混合器。然后, 添加所需量的增粘剂及稳定剂, 且混合至完全熔化为止。然后, 在混合时添加聚合物至所有聚合物进入混合器内为止。然后, 覆盖混合器, 并混合内容物直至制剂平滑且无块状物为止。然后, 缓慢添加油并混合约 15 分钟至完全平滑为止。然后, 将内容物装入适合的具隔离衬里的容器内。总间歇时间不应超过 2 小时。这是一般说明, 且可依据制剂的组分而发生变化。

[0401] 表 11 粘合剂实施例 32-69 及比较例 L-Z 及 AA-AE 的组成及粘度

[0402]

粘合剂 样品	聚合物	增粘剂	聚合物 wt %	增粘剂 wt %	Kaydol 油 ⁴ wt %	布鲁克费 尔德粘度 177 °C (cP)
实施例 32	23	WINGTACK® 95 ¹	25.5%	54%	20%	69,285
实施例 33	24	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	24,745
比较例 L	ENGAGE® 8100 ⁵	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	58,687
实施例 34	20	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	134,221
实施例 35	21	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	33,593
比较例 M	ENGAGE® 8200 ⁶	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	18,266
实施例 36	22	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	10,958
比较例 N	LPE ⁷	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	6,563
比较例 O	70% LPE & 30% 12450N ⁸	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	10,158
比较例 P	KRATON® 1652 ⁹	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	8,488
比较例 Q	VECTOR® 4211 ¹⁰	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	5,239
实施例 37	22	EASTOTAC® H142R ²	22.5%	53%	25%	8,248
比较例 R	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	22.5%	53%	25%	7,990
比较例 S	70% LPE & 30% 12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	22.5%	53%	25%	12,537
实施例 38	22	EASTOTAC® H142R	19.5%	50%	30%	1,182
比较例 T	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	19.5%	50%	30%	2,779
比较例 U	70% LPE & 30% 12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	19.5%	50%	30%	3,204
实施例 39	22	EASTOTAC® H142R	14.5%	55%	30%	1,896
比较例 V	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	14.5%	55%	30%	1,005
比较例 W	70% LPE & 30% 12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	14.5%	55%	30%	3,569
实施例 40	23	EASTOTAC® H142R	15%	45%	40%	5,309
实施例 42	23	EASTOTAC®	20%	40%	40%	

[0403]

粘合剂 样品	聚合物	增粘剂	聚合物 wt %	增粘剂 wt %	Kaydol 油 ⁴ wt %	布鲁克费 尔德粘度 177 °C (cP)
		H142R				15,376
实施例 43	23	EASTOTAC® H142R	10%	60%	30%	3,611
实施例 44	23	EASTOTAC® H142R	26%	54%	20%	189,959
实施例 45	23	EASTOTAC® H142R	40%	40%	20%	>300,000
实施例 46	23	EASTOTAC® H142R	10%	50%	40%	535
实施例 47	24	EASTOTAC® H142R	40%	40%	20%	>300,000
实施例 48	24	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	35,043
比较例 X	KRATON® G- 1652	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	951
比较例 Y	ENGAGE® 8100	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	34,853
实施例 49	23	WINGTACK® 95	20%	40%	40%	16,047
实施例 50	23	EASTOTAC® H142R	26%	47%	27%	106,102
实施例 51	23	EASTOTAC® H142R	20%	50%	30%	30,054
实施例 52	23	EASTOTAC® H142R	30%	40%	30%	172,151
实施例 53	23	EASTOTAC® H142R	10%	70%	20%	943
实施例 54	23	EASTOTAC® H142R	20%	70%	10%	36,592
实施例 55	23	EASTOTAC® H142R	30%	70%	0%	>300,000
实施例 56	23	EASTOTAC® H142R	45%	55%	0%	>300,000
实施例 57	23	EASTOTAC® H142R	60%	40%	0%	>300,000
实施例 58	23	EASTOTAC® H142R	60%	0%	40%	>300,000
实施例 59	23	EASTOTAC® H142R	40%	0%	60 [^]	>300,000
比较例 Z	KRATON® G- 1652	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	5,829
比较例 AA	ENGAGE® 8100	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	234,012
比较例 AB	62% ENGAGE® 8100 38% AFFINITY® PL1880	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	118,100
实施例 60	7	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	243,073
实施例 61	5	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	141,845
实施例 62	8	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	>300,000
实施例 63	13	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	160,903
实施例 64	16	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	223,389
比较例 AC	KRATON® G- 1652	ESCOREZ™ 5400 ³	30%	29.50%	40%	3,641
比较例 AD	ENGAGE® 8100	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	89,981

[0404]

粘合剂样品	聚合物	增粘剂	聚合物 wt %	增粘剂 wt %	Kaydol 油 wt %	布鲁克费尔德粘度 177 °C (cP)
比较例AE	62% ENGAGE® 8100 / 38% AFFINITY® PL1880	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	66,267
实施例65	8	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	133,097
实施例66	5	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	105,602
实施例67	7	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	109,820
实施例68	13	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	182,461
实施例69	16	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	177,774

[0405] ¹. WINGTACK ® 95 是来自 GoodYear Chemical, Beaumont, TX 的粘合剂。

[0406] ². EASTOTAC ® H142R 是来自 Eastman Company, Kingsport, Tennessee 的粘合剂。

[0407] ³. ESCOREZ™ 5400 是来自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX. 的黏合剂。

[0408] ⁴. Kaydol 油是来自 AMCO Chemical, Oakland, CA 的矿物油。

[0409] ⁵. ENGAGE ® 8100 是从 The Dow Chemical Co., Midland, MI 获得的聚烯烃弹性体。

[0410] ⁶. ENGAGE ® 8200 是从 The Dow Chemical Co., Midland, MI. 获得的聚烯烃弹性体。

[0411] ⁷. LPE 是如 Lai 等人在美国专利第 5, 272, 236, 5, 278, 272, 5, 665, 800 及 5, 783, 638 号案所述的均匀分枝的基本线性聚乙烯。

[0412] ⁸. 12540N 是来自 The Dow Chemical Company, Midland, MI 的高密度聚乙烯。

[0413] ⁹. KRATON ® 1652 是从 Kraton Polymers, Houston, TX 购得的 SEBS 共聚物。

[0414] ¹⁰. VECTOR ® 4211 是来自 Dexco Polymers, Houston, TX 的 SIS。

[0415] 如上表 11 中实施例 20-24 及 5, 7, 8, 13, 与 16 及某些可购得的聚合物所示, 通过添加增粘剂及 Kaydol 油而配制成压敏性粘合剂 (PSA)。配制系统形成的粘度比基本聚合物低。测量 PSA 的粘度以指示其被轻易涂敷于基材上的能力。在 350° F (177°C) 下, 通过布鲁克费尔德粘度测量, 配制粘合剂的优选粘度范围是约 500 至约 300, 000cP, 更优选是约 500 至约 150, 000cP, 且最优选是约 500 至约 50, 000cP。特别优选较高流动的多嵌段样品 (即, ~ 10I₂), 其产生取决于所用增粘剂及油的百分率及型式而定的在 350° F 下约 1 至约 11, 000cP 的特别低的粘度。

[0416] 图 8 显示与比较例 L 及 M 相比较, 实施例 32-33 的储能模量对温度的作图。图 9 显示与比较例 N、P 及 Q 相比较, 实施例 34-36 的储能模量对温度的作图。

[0417] 压敏性粘合剂样品的涂覆

[0418] 使用预热至 177°C (350° F) 的粘合剂涂敷温度的 P. G. & T. CO. #1 的涂敷器 (可得自 Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, FL 的不锈钢湿膜涂敷器) 用手以热熔体将所有压敏性粘合剂样品涂覆于 2 密耳 (50.8 微米) 聚酯薄膜 (Mylar film) 上。在将粘合剂向下施加于聚酯薄膜之前, 在 Bunsen 炉上短暂加热涂敷器的涂覆端缘以助于促进获得尽可能平滑且无条痕的涂层。所有样品的粘合剂涂层重量是 25gsm (克 / 平方米)。

[0419] 热熔体粘合剂样品的涂覆

[0420] 使用预热至 177°C (350° F) 的粘合剂涂敷温度的 P. G. & T. CO. #1 的涂敷器 (可得自 Paul N. Gardner Company 的不锈钢湿膜涂敷器) 用手以热熔体将所有热熔体粘合剂样品涂覆于牛皮纸 (Inland 板原料)。若制剂的粘度太高而不能产生可轻易流动的制剂时,

将温度升至 191°C (375° F)。使用两片 40 磅牛皮纸制备这些样品,每一者是约 6×12 英寸 (152×305mm) 尺寸。在底片材上,在长度方向以 1 英寸 (25mm) 间隙间隔以平行方式粘合两个 1.75 或 2 英寸 (45 或 51mm) 宽的单侧压敏性胶带(例如,遮蔽带)的带材。将要测试的粘合剂样品加热至 177°C (350° F),且以均匀方式以细滴向下滴至胶带带材间形成的间隙的中央。然后,在粘合剂不当地变厚之前,两根玻璃棒(涂敷器),一根玻璃棒立即在胶带上前进且在间隙的每一侧上以相同胶带带材填隙,其后第二根玻璃棒及(在两个玻璃棒之间)第二纸片材滑行片材的长度。这是以使第一玻璃棒将粘合剂均匀涂敷于胶带带材间的间隙内且第二玻璃棒将第二片材均匀紧压于间隙顶部上及胶带带材顶部上的方式而进行的。需注意在将粘合剂向下施加于牛皮纸上之前,在 Bunsen 炉上短暂加热涂敷器的涂覆端缘以助于促进获得尽可能平滑且无条痕的涂层。因此,在二胶带带材间产生单一的 1 英寸宽的样品粘合剂带材,并结合纸片材。将接合的片材交叉地切割成 1 英寸宽及约 3 英寸长的带材,每一带材在中央具有 1×1 英寸 (25×25mm) 的粘合剂样品结合。所有样品的粘合剂涂覆物重量是 25 克 / 平方米。

[0421] 粘合剂测试步骤

[0422] 布鲁克费尔德粘度

[0423] 根据 ASTM D3236(其在此被并入以供参考)使用装设一次性铝制样品室的 Brookfield Laboratories DVII+Viscometer 确定熔体粘度。一般使用 SC-31 锭子,其适于测量 30 至 100,000 厘泊 (cP) 范围的粘度。若粘度在此范围之外,应使用适于此聚合物粘度的另外的锭子。使用切割刀将样品切成足以置入 1 英寸宽,5 英寸长的样品室内的小片。在一次性管件内注以 8-9 克的聚合物。将样品置于样品室内,其被插入 Brookfield Thermosel 内,且以弯曲尖嘴钳锁合定位。样品室在底部具有凹口,其安装于 Brookfield Thermosel 的底部内,以确保样品室在锭子被插入及旋转时不会转动。将样品加热至所需温度 (177°C / 350° F)。降低粘度计装置,将锭子浸入样品室内。持续降低直到粘度计上的托架排列在 Thermosel 上。开启粘度计,且设定导致 40 至 70% 范围的转矩读数的剪切速率。每分钟读取度数并持续约 15 分钟,或直到数值稳定,然后,记录最后的读数。布鲁克费尔德粘度测试结果上表 11 中。

[0424] 粘合剂制剂的固态 DMA

[0425] 在装设 7.9mm 平行板的 ARES 控制式应变流变计 (TA 装置) 上测量压敏性组成粘合剂的动态机械分析 (DMA)。样品经受 -70°C 至 200°C (每阶 3°C) 的连续温阶。在每一温度下,以 1 拉德 / 秒的角频率测量流变性质 (储能模量 G' 、损失模量 G'' 、复合粘度 η^* 、 $\tan \delta$, 或 G''/G' 比例等)。其它使用参数是 30 秒的浸渍时间,0.1% 的起始应变,测试前 2 分钟的延迟,具有 1g 的起始静力的压缩模式的自动张力 (施加恒定静力),5g 的自动张力敏感性 (少于或等于 5×10^6 达因 / 厘米² 的样品模量),及自动应变 (5% 的最大施加应变,转矩范围 = 150-1500g-cm,应变调节 = 50%)。

[0426] 某些样品可模造成板材,而其它太粘的样品不能被模造。在 177°C (350° F) 下使用特弗隆 (Teflon) 片材将可被模造的样品压制约 3 分钟而形成板材。板材的所需厚度是约 2.5mm。(若样品不能被压制,则小部份被直接置于底板 (7.9mm 平行板) 上。模造后,使用 5/16" 冲压机以将测试样品从板材移除。样品被加载装设 7.9mm 平行板的 ARES 流变计内。在约室温下将样品置于底板上。使顶板下降直至使其接触样品且产生 50 至 300g 的法向力

为止。在底板及顶板上进行良好接触。关闭温度控制室,且将样品加热至 150℃至 170℃,且在此温度平衡约 5 分钟。将样品压缩成 2mm 厚度。打开腔室,且平衡过量样品。在样品仍然热时,间隙设定减少约 0.1mm 至 1.9mm。关闭腔室,且再次平衡样品约 3 分钟。温度减至 -70℃。在 -70℃下保持 3 分钟后,测试样品。DMA 测试结果列于下表 12 中。在所示温度的最接近温度增量时选取表 12 中的数值。因此,数值与所述数值的最大差异可为 1.5℃。

[0427] 表 12 粘合剂的 DMA 测试数据

[0428]

粘合剂 实施例	G' (Pa) 0℃	G' (Pa) 25℃	G' (Pa) 50℃	G' (Pa) 75℃	G' (Pa) 100℃	G' (0℃)/ G' (50℃)	G' (25℃)/ G' (75℃)	Tg(℃) Tan δ 峰
实施例 32	1.52E+06	8.27E+04	4.94E+04	3.14E+04	2.86E+03	31	3	3
实施例 33	1.73E+06	1.14E+05	4.43E+04	3.20E+04	6.60E+03	39	4	11
比较例 L	1.06E+07	1.69E+05	2.45E+04	1.55E+03	NM	433	109	8
实施例 34	8.62E+06	4.81E+05	2.03E+05	8.31E+04	3.28E+04	42	6	9
实施例 35	6.24E+06	2.70E+05	9.88E+04	6.03E+04	1.79E+04	63	4	8
比较例 M	8.86E+06	1.49E+05	1.85E+04	4.08E+02	NM	479	365	9
实施例 36	4.52E+06	1.44E+05	5.90E+04	3.95E+04	6.27E+03	77	4	9
比较例 N	4.34E+06	8.25E+04	7.36E+03	7.84E+01	NM	590	1052	9
比较例 O	1.75E+07	6.44E+05	1.41E+05	4.72E+04	3.08E+04	124	14	8
比较例 P	6.74E+05	9.66E+04	1.00E+05	7.56E+04	9.60E+03	7	1	-1
比较例 Q	8.45E+05	1.20E+04	1.10E+04	1.24E+04	4.45E+03	77	1	9
实施例 37	1.08E+07	2.37E+05	5.41E+04	3.28E+04	1.16E+03	200	7	14
比较例 R	9.09E+06	1.02E+05	5.66E+03	1.35E+02	NM	1606	758	14

粘合剂 实施例	G' (Pa) 0℃	G' (Pa) 25℃	G' (Pa) 50℃	G' (Pa) 75℃	G' (Pa) 100℃	G' (0℃)/ G' (50℃)	G' (25℃)/ G' (75℃)	Tg(℃) Tan δ 峰
比较例 S	1.90E+07	5.62E+05	8.83E+04	3.52E+04	3.38E+04	215	16	12
实施例 38	3.78E+04	7.30E+03	4.99E+03	3.62E+03	NM	8	2	12
比较例 T	3.40E+06	3.73E+04	1.55E+03	NM	NM	2188	NA	9
比较例 U	3.27E+07	1.69E+06	5.16E+05	2.46E+05	1.25E+05	63	7	8
实施例 39	2.21E+04	2.12E+03	8.99E+02	1.02E+03	NM	25	2	15
比较例 V	1.31E+06	6.94E+03	1.63E+02	3.00E+01	NM	8037	231	8
比较例 W	1.74E+07	5.34E+05	8.54E+04	3.59E+04	3.26E+04	204	15	12
实施例 40	NM	2.11E+04	1.22E+04	6.11E+03	8.40E+01	NA	3	NM
实施例 42	1.02E+05	4.54E+04	2.94E+04	1.90E+04	2.58E+02	3	2	-24
实施例 43	8.43E+03	8.68E+02	5.13E+02	2.72E+02	NM	16	3	11
实施例 44	NM	1.89E+04	1.00E+04	5.74E+03	2.14E+03	NA	3	NM
实施例 45	9.19E+05	3.16E+05	2.15E+05	1.41E+05	1.97E+04	4	2	-16
实施例 46	NM	2.51E+02	NM	NM	NM	NA	NA	NM

实施例 47	1. 40E+06	3. 10E+05	2. 07E+05	1. 35E+05	1. 90E+04	7	2	-10
实施例 48	2. 91E+05	9. 51E+04	6. 03E+04	4. 01E+04	2. 68E+03	5	2	-19
比较例 X	8. 78E+04	4. 29E+04	3. 53E+04	3. 78E+03	NM	2	11	-10
比较例 Y	3. 34E+05	1. 04E+05	1. 54E+04	1. 50E+03	1. 00E+02	22	69	-13
实施例 49	9. 44E+04	3. 97E+04	2. 70E+04	1. 85E+04	5. 21E+02	4	2	-19
实施例 50	7. 48E+05	1. 33E+05	8. 67E+04	5. 06E+04	3. 11E+03	9	3	-8
实施例 51	NM	7. 08E+04	3. 08E+04	1. 52E+04	7. 04E+02	NA	5	-1
实施例 52	5. 30E+05	1. 75E+05	1. 18E+05	7. 36E+04	5. 12E+03	4	2	-16
实施例 54	6. 61E+05	6. 37E+04	2. 44E+04	2. 52E+03	3. 85E+02	27	25	60
实施例 55	1. 77E+08	1. 31E+07	9. 53E+05	1. 30E+05	1. 93E+04	186	101	44
实施例 56	5. 48E+06	8. 75E+05	5. 03E+05	3. 26E+05	9. 46E+04	11	3	-7
实施例 57	8. 13E+06	1. 03E+06	4. 95E+05	2. 95E+05	8. 48E+04	16	3	-4
实施例 58	8. 36E+05	5. 20E+05	3. 37E+05	2. 34E+05	5. 75E+04	2	2	42
实施例 59	5. 05E+05	3. 00E+05	1. 91E+05	1. 31E+05	1. 75E+04	3	2	42
比较例 Z	7. 71E+05	2. 63E+04	1. 96E+04	1. 69E+04	4. 15E+03	39	2	5

比较例 AA	9.91E+06	2.06E+05	4.31E+04	4.60E+03	5.88E+02	230	45	8
比较例 AB	2.01E+05	2.93E+05	1.06E+05	3.05E+04	4.00E+02	2	10	18
实施例 60	1.78E+07	7.99E+05	2.76E+05	1.90E+05	1.08E+05	64	4	14
实施例 61	1.67E+07	5.40E+05	2.23E+05	1.53E+05	3.78E+04	75	4	14
实施例 62	1.37E+07	2.69E+05	1.22E+05	6.57E+04	7.34E+03	112	4	11
实施例 63	1.16E+07	1.02E+06	4.49E+05	2.75E+05	1.56E+05	26	4	1
实施例 64	3.86E+06	4.10E+05	2.55E+05	2.06E+05	8.54E+04	15	2	1
比较例 AC	1.41E+05	1.15E+05	9.48E+04	1.27E+04	NM	1	9	-30
比较例 AD	3.51E+05	1.62E+05	2.22E+04	1.44E+03	2.81E+02	16	113	-33
比较例 AE	5.37E+05	2.73E+05	1.34E+05	3.01E+04	1.42E+02	4	9	-32
实施例 65	1.05E+06	6.24E+05	4.25E+05	2.75E+05	1.24E+05	2	2	-37
实施例 66	4.40E+05	2.77E+05	1.90E+05	1.34E+05	3.47E+03	2	2	-36
实施例 67	6.34E+05	3.99E+05	2.86E+05	1.89E+05	6.31E+04	2	2	-37
实施例 68	2.80E+05	1.49E+05	9.92E+04	5.04E+04	2.10E+03	3	3	-36
实施例 69	5.47E+05	3.67E+05	2.77E+05	1.62E+05	3.20E+04	2	2	-38

[0429] 注意“NM”表示“未测得”

[0430] 粘合剂组合物在各种温度下的储能模量数据 (G') 及其比例,与 $\tan\delta$ 曲线的峰或 T_g 列于表 12 中,其一般被作为表征压敏性粘合剂的良好性的手段 (D. Satas (Ed.) 压敏性粘合剂技术手册 (Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology), 第 8 章, S. G. Chu, “压敏性粘合剂的粘弹性” (Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives), 158-203 页, Van Nostrand Reinhold (1989)。在选择的样品上测量粘合剂性质,且包含 SAFT、对不锈钢 (SS) 及聚丙烯 (PP) 的剥离、循环粘合力,及室温 (RT) 剪切。某些粘合剂样品的储能模量 (G') 显示于图 8 和 9 中。

[0431] 在某些具体实施方案中,粘合剂组合物在 25°C 时的储能模量 G' 是约 1×10^3 至约 1×10^6 Pa, 约 2×10^3 至约 5×10^5 Pa, 或约 1×10^4 至约 5×10^5 Pa。

[0432] 在其它具体实施方案中,粘合剂组合物在感兴趣使用的一般温度范围 (即, 0 至 75°C) 具有相对较平的 G' 曲线,表示 G' 及与 G' 有关的其它性质具有较小的温度依赖性。在进一步的具体实施方案中,由此处公布的共聚体制得的某些 PSA (例如, 实施例 32-69) 的 G' 在 0 至 75°C 的温度范围具有较平的 G' 曲线,其相似于由传统的嵌段共聚物 (KRATON® 及 VECTOR®) 制得的 PSA (例如, 比较例 P, Q, X, Z 及 AC)。在特别的具体实施方案中,储能模量比例 $G' (25^\circ\text{C}) / G' (75^\circ\text{C})$ 的范围是约 1 : 1 至约 110 : 1, 约 1 : 1 至约 75 : 1, 约 1 : 1 至约 25 : 1, 约 1 : 1 至约 20 : 1, 约 1 : 1 至约 15 : 1, 约 1 : 1 至约 10 : 1, 约 1 : 1 至约 9 : 1, 约 1 : 1 至约 8 : 1, 约 1 : 1 至约 7 : 1, 约 1 : 1 至约 6 : 1, 约 1 : 1 至约 5 : 1, 或约 1 : 1 至约 4 : 1。

[0433] 剪切粘合破坏温度 (SAFT)

[0434] 根据 ASTM D 4498 使用 500 克重量以剪切模式测量每一样品的剪切粘合破坏温度 (SAFT)。在室温 (25°C / 77° F) 下开始测试,且以 0.5°C / 分钟的平均速率升高炉温度。记录样品破坏时的温度。此测量值被用于指示组合物耐热性,其对于运送是重要的。SAFT 测试结果列于下表 13 中。

[0435] 剥离粘合破坏温度 (PAFT)

[0436] 根据 ASTM D 4498 使用 100 克重量以剥离模式测试剥离粘合破坏温度 (PAFT)。在室温 (25°C / 77° F) 下开始测试,且以 0.5°C / 分钟的平均速率增加温度。PAFT 测试结果列于下表 13 中。

[0437] 与不锈钢及聚丙烯的 180 度剥离粘合性

[0438] 根据压敏性胶带顾问委员会 (Pressure Sensitive Tape Council) PSTC-1 通过 12"/ 分钟的剥离速率测试与不锈钢及聚丙烯测试面板的 180 度剥离粘合性。与不锈钢 (SS) 和聚丙烯 (PP) 基底的 180 度剥离粘合性列于下表 13 中。

[0439] 循环粘合力

[0440] 通过 ASTM 6195-03 测试方法 -A 的方法 (其在此被并入以供参考) 测试循环粘合力。循环粘合力测试结果列于下表 13 中。

[0441] 室温剪切

[0442] 使用 1kg 重量及改良的 ASTM-D-4498 (在此被并入以供参考) 测试室温 (RT) 时的静态剪切。室温时的静态剪切测试结果列于下表 13 中。

[0443] 表 13. PSA 实施例的 SAFT、与不锈钢 (SS) 及聚丙烯 (PP) 的 180 度剥离粘合性、循环粘合力,及室温 (RT) 剪切测试结果

[0444]

PSA 实施例	SAFT (° F)	SAFT (°C)	与 SS 的平均 剥离粘合性 (1b)	与 PP 的平均 剥离粘合性 (1b)	平均循环 粘合力 (1b)	室温 剪切 (min.)
实施例 32	129	54	3.2	0.2	NM	NM
实施例 33	111	44	1.6	0.4	NM	NM
比较例 L	137	58	0.4	0.1	NM	NM
实施例 β 4	147	64	3	3.2	NM	NM
实施例 35	147	64	0.8	0	NM	NM
比较例 M	137	58	1.4	1.1	NM	NM
实施例 36	117	47	4.1	4.2	0.9.	NM
比较例 N	129	54	4.4	4.2	1.9	NM
比较例 O	115	46	3.4	4.1	0.9	NM
比较例 P	191	88	4.9	3.6	NM	NM
比较例 Q	104	40	6.6	6.5	6.3	NM

[0445]

PSA 实施例	SAFT (° F)	SAFT (°C)	与 SS 的平均剥 离粘合性 (1b)	与 PP 的平均剥 离粘合性 (1b)	平均循环 粘合力 (1b)	室温 剪切 (min.)
实施例 37	153	67	3.2	0.8	0	NM
比较例 R	132	56	3	2.8	0	NM
比较例 S	140	60	0.8	0.7	0	NM
实施例 38	104	40	5.8	4.1	9.5	NM
比较例 T	125	52	7	6.7	0.9	NM
比较例 U	101	38	2.4	1.8	3.9	NM
实施例 39	131	55	6.9	6.9	0.5	NM

比较例 V	116	47	6.8	5.7	2.5	NM
比较例 W	99	37	3.6	3.1	6.3	NM
比较例 Z	180	82	6.9	NM	NM	> 5000
比较例 AA	153	67	0.33	NM	NM	> 5000
比较例 AB	134	57	0.27	NM	NM	> 5000
实施例 60	130	54	0.24	NM	NM	> 5000
比较例 AC	155	68	0.2	NM	NM	> 5000
比较例 AD	87	31	< 0.1	NM	NM	< 1
比较例 AE	81	27	< 0.1	NM	NM	< 1
实施例 65	89	32	< 0.1	NM	NM	2

[0446] 在某些具体实施方案中, 粘合剂组合物的 SAFT 是大于或等于 90° F, 大于或等于 110° F, 大于或等于 130° F, 或大于或等于 150° F。一般, 具有高 SAFT 的粘合剂组合物可在高温时使用。

[0447] 在其它具体实施方案中, 粘合剂组合物对 SS 的 180 度剥离粘合性是大于 0.1 磅, 大于 1.5 磅, 或大于 3 磅。实施例 37 及 39 显示高 SAFT 及对 SS 的高剥离粘合性的良好组合。

[0448] 在其它具体实施方案中, 粘合剂组合物对聚丙烯 (PP) 的 180 度剥离粘合性是大于 0.1 磅, 大于 1.5 磅, 或大于 3 磅。实施例 39 显示高 SAFT 及对 SS 的高剥离粘合性与对 PP 的高剥离粘合性的良好组合。该对 PP 的剥离粘合性远高于具些微不同组成的基于 KRATON® 的组合物 (比较例 P*)。

[0449] 在其它具体实施方案中, 粘合剂组合物的循环粘合力是大于 0.5 磅, 大于 1 磅, 或大于 2 磅。实施例 38 具有 9.5 磅的惊人高的循环粘合力, 其大于被测试的任何其它粘合剂实施例。

[0450] 热熔体粘合剂

[0451] 表 14 显示实施例 25-26、AFFINITY® GA 1950 及 AFFINITY® GA1900 的密度、布鲁克费尔德粘度、 M_w 、 M_n 、 M_w/M_n 比例、熔化热、 T_m 、 T_{m2} 、 T_c 、 T_{c2} 、抗张强度, 及断裂伸长率%。测试已于先前描述。实施例 26 具有相似于 AFFINITY® GA 1950 的密度、布鲁克费尔德粘度、 M_w 、 M_n , 及 M_w/M_n 比例。相似地, 实施例 25 具有相似于 AFFINITY® GA 1900 的密度、布鲁克费尔德粘度、 M_w 、 M_n , 及 M_w/M_n 比例。使用单位点催化剂制备 AFFINITY® GA 1950 及 AFFINITY® GA1900。实施例 25-26 具有相似的密度、布鲁克费尔德粘度、 M_w 、 M_n , 或 M_w/M_n 比例, 显示比相对应的比较例 (即, AFFINITY® GA 1950 (72°C) 与 AFFINITY® GA 1900 (67°C)) 更高的熔点温度 (110°C)。

[0452] 根据表 15 所列示的组成添加增粘剂及蜡而将实施例 25-26、AFFINITY® GA 1950 及 AFFINITY® GA 1900 配制成热熔体粘合剂。对形成的粘合剂 (即, 实施例 66-67 及比较

例 AF 与 AG) 测试布鲁克费尔德粘度、PAFT、SAFT, 及纤维撕裂。布鲁克费尔德粘度、PAFT、SAFT 已于先前描述。纤维撕裂百分率的测试如下描述。布鲁克费尔德粘度、PAFT、SAFT, 及纤维撕裂的测试结果列于表 15 中。

[0453] 纤维撕裂百分率

[0454] 根据标准产业测试以波浪状纸板原料进行纤维撕裂百分率测试。将被测试的粘合剂样品加热至 177°C /350° F, 且涂敷于切成 1×3 英寸 (25×76mm) 的矩形片材且具有延长度方向行进的波浪状凹槽的纸板原料上。以长度方向行进以约 5mm (即, 0.2 英寸) 宽的长条而涂敷粘合剂样品, 且可以使用抹刀或热熔体涂敷器施加。其次, 在 2 秒内涂敷第二长条, 且以适当压力下维持 5 秒钟而层合。在选定用于测试的温度 (即, 0、35、77 及 140° F) 下将经层合的样品处理至少 24 小时。对于每一选定的温度, 在接近一角处固着层合的片材且使用抹刀, 一个层合片材的一角被折迭而形成握柄。维持层合物使其尽可能接近加热或冷却源以维持条件温度, 以相对于每一片材长度方向轴呈约 45 至 90 度角用手尽可能快速地拉伸折迭角, 以撕开粘合剂接合。以 25% 增量 (即, 0%, 25%, 50%, 75% 及 100%) 评估 (纤维撕裂或 FT) 撕开纤维的百分率。除非其它指示, 在五个重复样品上重复进行 FT 测试, 且记录此五次操作的平均。

[0455] 在某些具体实施方案中, 热熔体粘合剂组合物的 PAFT 是大于 130° F, 大于 140° F, 或大于 150° F。在其它具体实施方案中, 热熔体粘合剂组合物的 SAFT 是大于 180° F, 大于 190° F, 或大于 200° F。

[0456] 在某些具体实施方案中, 热熔体粘合剂组合物的纤维撕裂速率在 77° F-140° F 下是 100%。在其它具体实施方案中, 热熔体粘合剂组合物的纤维撕裂率在 35° F 下是 50% 或更大, 且在 35° F-140° F 下是 100%。在进一步具体实施方案中, 热熔体粘合剂组合物的纤维撕裂速率在 0° F 下是 50% 或更大, 且在 35-140° F 时是 100%。

[0457] 实施例 66 在广泛温度范围内显示良好的高温 PAFT 及 SAFT, 与纤维撕裂。因此, 实施例 66 可良好地应用于广泛温度范围。

[0458]

表14 实施例25-26, AFFINITY® GA 1950及AFFINITY® GA 1900的性质

样品	密度 (g/cm ³)	布鲁克费尔德 粘度 @ 177 °C (cP)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔化热 (J/g)	T _m (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	T _{c2} (°C)	抗张强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
实施例 26	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
AFFINITY® GA 1950 ¹	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262
实施例 25	0.8707	7,168	19,800	8,810	2.2	14	110	92	95	10.4	1.2	72
AFFINITY® GA 1900 ²	0.8714	7,873	19,500	9,020	2.2	57	67	NA	50	30	1.7	137

NM: 未测得
NA: 不可应用
1. AFFINITY® GA 1950是从The Dow Chemical Co., Midland, MI获得的聚烯烃弹性体。
2. AFFINITY® GA 1900是从The Dow Chemical Co., Midland, MI获得的聚烯烃弹性体。

表15 来自实施例25-26, AFFINITY® GA 1950及AFFINITY® GA 1900的热熔体粘合剂的组成及性质

热熔体 粘合剂 实施例 ⁵	聚合物	聚合物 wt %	增粘剂 ³ 0 wt %	蜡 ⁴ (Parafint H1) wt %	布鲁克费 尔德粘度 177°C (cP)	PAFT (°F)	PAFT (°C)	SAFT (°F)	SAFT (°C)	FT 0°F	FT 35°F	FT 77°F	FT 140°F
实施例 66	实施例 26	34.5	35	30	15,757	165	74	211	99	50	100	100	100
比较例AF	AFFINITY® GA 1950 ¹	34.5	35	30	15,237	160	71	201	94	0	50	100	100
实施例 67	实施例 25	29.5	35	35	7,168	149	65	195	91	0	0	100	100
比较例AG	AFFINITY® GA 1900 ²	29.5	35	35	7,873	156	69	204	96	0	0	100	100

1. AFFINITY® GA 1950是从The Dow Chemical Co., Midland, MI获得的聚烯烃弹性体。
2. AFFINITY® GA 1900是从The Dow Chemical Co., Midland, MI获得的聚烯烃弹性体。
3. 增粘剂是从Eastman Company, Kingsport, Tennessee获得的EASTOTAC® H142R。
4. 蜡是PARAFINT® H1, 具有104°C软化点的合成蜡。
5. 所有样品含有0.5重量%的IRGANOX® 11010, 来自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY的受阻酚抗氧化剂。

[0459] 热熔体粘合剂（实施例 68-75）

[0460] 使用实施例 22、27-31、31a 及 31b 的共聚体制备热熔体粘合剂，且评估其用于压敏

性粘合剂 (PSA) 及绘图技艺的可能性。

[0461] 首先,使用八种聚合物的每一种制备 25/50/25(聚合物/增粘剂/油)的掺合物。所用的增粘剂是来自 Eastman Chemical 的具有 100°C 软化点的氢化 DCPD 增粘剂(即, EASTOTAC® H-100R)。使用的油是来自 Sonneborn 的白矿物油(即, Kaydol 油)。这一系列制剂的这些组成及结果列于表 16 中。

[0462] 在每一情况下,通过使除聚合物以外的每样物品在设定为 177°C 的强力空气炉内的单点罐内熔化在一起而制得配制的产物(实施例 68-75)。一旦每一制剂的该部份熔化时,将容器转移至设定为 177°C 的 Glas-Col 加热罩,且用 Caframo 混合器搅拌。然后,缓慢添加聚合物并混合至完全平滑。

[0463] 涂覆样品的制备

[0464] 使用预热至 350° F 的粘合剂涂敷温度的 P.G. & T.CO. #1 涂敷器,用手以热熔体将所有粘合剂样品涂覆至 2 密耳的聚酯薄膜 (Mylar film) 上。在将粘合剂向下施加于聚酯薄膜上之前,在 Bunsen 炉上将涂敷器的涂覆端缘短暂加热以助于促进获得尽可能平滑且无条痕的涂层。所有样品的粘合剂涂层重量是约 25gsm(克/平方米)。

[0465] 抗张及延伸样品的制备

[0466] 每一产物在 120°C 时熔化。使用玻璃棒填隙至 20 密耳,通过将粘合剂浆料倾倒入硅酮隔离纸上且在粘合剂上拉伸玻璃棒而制得每一材料的膜。冷却后,从硅酮隔离衬底移除膜,且在某些情况中,以滑石处理以降低表面粘性。使用 Carver 压制器及 ASTM D-638-4 模具以切割用于抗张及延伸性测试的狗骨状物。

[0467] 流失测试 @120° F

[0468] 将每一制剂的涂覆样品层合至 20 磅,88 亮度的影印纸,且置于设定为 120° F 的恒温箱内二星期。二星期结束后,以视觉检测纸背面的油渍,且以 1 与 5 间的数值指定,1 是无污渍痕迹,且 5 是纸背面完全受污。粘合剂实施例 68-75 的制剂及性质概括于表 16 中。

[0469] 120° F 时的耐增塑剂迁移

[0470] 将每一制剂的涂覆样品层合至 25 密耳的压花乙烯基织物,且在 120F 处理一星期。在一星期结束时,从恒温箱移除层合物,且冷却至室温。然后,将涂覆的膜从乙烯基织物剥离,且以视觉检测粘合剂由于增塑剂迁移而受污染的痕迹。污染一般造成粘合剂软化,且在严重情况下完全丧失粘结强度。粘合剂被指定为 1 与 5 间的数值,且 1 是无增塑剂迁移至粘合剂内的痕迹,5 是造成粘结强度完全丧失的严重迁移。

[0471] 表 16 粘合剂实施例 68-75 的组成物及性质

[0472]

成份	实施例 68	实施例 69	实施例 70	实施例 71	实施例 72	实施例 73	实施例 74	实施例 75
聚合物实施例 27	25%							
聚合物实施例 28		25%						
聚合物实施例 29			25%					
聚合物实施例 30				25%				
聚合物实施例 31					25%			
聚合物实施例 22						25%		
聚合物实施例 31a							25%	
聚合物实施例 31b								25%
Kaydol 油	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
EASTOTAC® H-100R	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
IRGANOX® 1010	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
测试								
粘度 @ 350F (cps)	NA	97500	86000	18400	17500	8450	6880	3100
SAFT ¹ (F)	155	139	105	159	131	127	130	125
SAFT ² (F)				160	134	129	127	125
循环粘合力 (pli)	1.9	0.5	1.3	3.3	0.3	0.4	0.4	1.6
循环粘合力 ² (pli)				4.1	0.7	1.3	1.2	4
与SS的180度剥离 (pli)	4.1	2.7	0.4	6.0	4.2	4.1	3.8	6.2

[0473]

成份	实施例 68	实施例 69	实施例 70	实施例 71	实施例 72	实施例 73	实施例 74	实施例 75
与SS*的老化剥 ¹ (pli)	5.08	0.44	0.6	6.05	0.92	2.9	0.57	5.9
与SS*的180度剥离 ¹ (pli)				1.9	0.3	0.4	2.6	4.1
与PE*的180度剥离 ¹ (1/4" 厚的 PE)				1.3	0.3	0.1	0.2	0.3
与PP*的180度剥离 ² (1/4" 厚的刚性 PP)				2.8	1.7	1.9	0.7	2.7
流失测试 @ 120F 一周	1	4	5	1	4	4	3	3
在乙烯基上三天 120F	2			3				

[0474] * 在 120F 下使膜老化二星期后测量且在测试前平衡至室温。

[0475] ¹ 当用手以热熔体涂覆时。

[0476] ² 当使用 Acumeter 桌上型槽式模具涂覆器机械涂敷时。

[0477] 热熔体粘合剂 (实施例 76-80)

[0478] 以聚合物筛选制剂 (实施例 68-75) 的结果为基础,选择实施例 30 的聚合物作为用以研究下列作用而设计的实施例 76-78 的进一步粘合剂制剂,

[0479] i) 增加粘合剂的熔点,及

[0480] ii) 由轻微不同的供料流制备的具有相同熔点的增粘剂。

[0481] 在制剂中试验各种增粘剂,以了解是否存在任何相容性差异。选用的增粘剂是 EASTOTAC® H-130 及 H-100 的掺合物,以产生 115 软化点,及对于较高软化点的增粘剂的 ESCOREZ™ 5415。ESCOREZ™ 5400 被作为轻微不同的供料流增粘剂。这些制剂与高性能的高耐热性的基于 SBC 的 PSA (来自 H. B. Fuller Company, St. Paul, MN 的 HL-2081 及 HL-2053) 相比较的结果列于表 17 中。

[0482] 选择聚合物实施例 31b 以在二标准绘图技术 (two standard GraphicArts) 制剂中测试 (其一使用松脂酯及氢化 DCPD 树脂的掺合物,且另一使用全部 DCPD 树脂)。用于比较目的的产业标准粘合剂 (HM-948) 及结果列于表 17 中。

[0483] 表 17 粘合剂实施例 76-80 的组成物及性质

	实施例 76	实施例 77	实施例 78	实施例 79	实施例 80	HM-948	HL-2081	HL-2053
聚合物实施例 31	25%	25%	25%					
聚合物实施例 31b				40%	40%			
Kaydol	25%	25%	25%					
EASTOTAC® H-100R	25%			35%				
EASTOTAC® H-130R	25%							
ESCOREZ® 5400		50%						
ESCOREZ® 5415			50%					
155 石蜡				25%	25%			
SYLVALITE® RE-100L					35%			
IRGANOX® 1010	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%			
布鲁克菲尔德粘度 @ 350F(cps)	20190	19760	23000	10670	10460	6625	13750	3160
SAFT ¹ (F)	171	162	175					152
SAFT ² (F)	167	155	169				200	149
循环粘合力 ¹ (pli)	4.2	6.4	6.7					6.3
循环粘合力 ² (pli)	3.2	4	4.4				3.2	6.3
与不锈钢的 180度剥离 ¹ (pli)	6.4	5.1	5.2				6.9	6.5
与不锈钢的老化剥离 ¹ (pli)	5.9	5	5.7					
循环粘合力 ¹ (pli)	3.2	4	4.4					6.3
与不锈钢的 180度剥离 ¹ (pli)	6.4	5.1	5.2					6.5
与不锈钢的 180度剥离 ² (pli)	1.4	1.8	2.7				6.9	3.7
与PE的180度剥离 ² (pli)	1.2	1.2	1.4					2.3
与PP的180度剥离 ² (pli)	2	2.1	2.6					3.0
冷裂 @ 0° F				通过	通过	失败		
PAFT Kraft/Kraft (F)				115	130	138		
SAFT Kraft/Kraft (F)				210	211	154		
峰应力 (psi) ASTM D638-4				350	568	605		
断裂伸长率 (%) ASTM D638-4				529	152	>1000		
流失测试, 一周 120F	1	2	2					3
在乙烯基上三天 120F	2	2	1.5					5

[0485] ¹ 当用手以热熔体涂覆时。[0486] ² 当使用 Acumeter 桌上型槽式模具涂覆器机械涂敷时。

[0487] 如上所证实, 在于某些具体实施方案中, 增加增粘剂熔点对于循环粘合力及 SAFT 具有正面效果。在某些具体实施方案中, 与其EASTOTAC®对照物相比, ESCOREZ™ 5400 及 5415 产生轻微较高的循环粘合力及 SAFT。在某些具体实施方案中, 与具有中等至高嵌段水平的聚合物相比, 具有较少硬链段 (嵌段性) 的聚物流失较少, 具有较高 SAFT 及较好的老化。该制剂显示良好的老化性质。基于聚合物实施例 30 的粘合剂制剂具有接近 HL-2081 且在某些具体实施方案中更优于 HL-2081 的性质 (其被认为是高性能、高耐热性的基于 SIS 的 PSA)。

[0488] 基于实施例 31b 的聚合物的二绘图技术产品可与产业标准 HM-948 相比拟。在某些具体实施方案中, 此处提供的绘图技术制剂具有较优异的低温弹性。在某些具体实施方案中, 低温弹性在制备冷冻等级 (freezer grade) 的粘合剂中 useful。在某些具体实施方案

中,这些聚合物在需要耐增塑性的情况下有用(如,接合乙烯基基材)。

[0489] 弹性附接测试步骤

[0490] 对于表 18 中的实施例,在设定为 325° F 的高剪切 σ 刀混合器内制备每一粘合剂的 2000 克批次物。然后,将粘合剂转移至设定为 325° F 的熔化器中,且以 Nordson 螺旋喷洒系统使用美国专利第 4,842,666 号案所述的方法将其涂敷至三条 Lycra 线材 (Decitex 940 型 151) 上。平衡至室温后,将层合物拉伸至完全延伸的 95%,且固定于刚性纸板件。然后经过聚乙烯膜切割橡皮带端部,且将测试板置于设定为 100° F 的恒温箱中。4 小时后,移除测试板,且使用下列方程式计算蠕变百分率:(起始长度 - 最后长度)/起始长度*100。此方法更完整描述于美国专利第 6,531,544 号案。在表 18 中,使用比较例 AF 及 HL-8128(来自 H. B. Fuller Company, St. Paul, MN) 与结构粘合剂实施例 81-83 相比较,且使用 HL-1486(来自 H. B. Fuller Company, St. Paul, MN) 与弹性附接实施例 84 及 85 相比较。

[0491] 在 120° F 下,对于一个星期的时间,基于聚合物实施例 27 及 30 的压敏性粘合剂比标准的基于 SBC 的粘合剂 HL-2053 更耐流失。当在 120° F 下与 25 密耳乙烯基织物接触三天时,实施例 76-78 比标准的基于 SBC 的粘合剂 HL-2053 更不受增塑剂迁移的影响。实施例 76-78 维持与乙烯基良好粘合剂性,且仅经受轻微的粘结强度丧失。基于 HL-2053SBC 的粘合剂丧失其所有粘结强度,且在此测试仅一天后即变得极度粘稠。

[0492] 结构粘合剂接合制备

[0493] 基材及设备

[0494] Clopay DH-2031.0 密耳压花聚乙烯

[0495] BBA 717D 型 (16.9gsm) 纺粘非机织

[0496] Acumeter3900 10PG 型熔化器

[0497] Nordson CWE05-M2RCXE 型喷洒系统

[0498] Nordson 单模块 .018 螺旋喷洒喷嘴

[0499] May Coating CLS-300 涂覆器层合器

[0500] 在设定为 325° F 的 σ 刀高剪切混合器内制备每一粘合剂制剂的 2000 克样品。然后,将产物转移至 Acumeter 3900 10 PG 型熔化器,以供在聚乙烯膜及非机织织物间的螺旋喷洒涂敷。将所有粘合剂涂敷至聚乙烯背板上,然后,使用 30psi 夹持压力层合至非机织织物。以粘合剂通过量为基础而调节网材速度 (web speed),以在约 500 英尺 / 分钟下获得 6.2gsm 的涂覆物重量。对于每一粘合剂调节空气流速及喷嘴高度直至获得最佳的可能的 20mm 宽螺旋图案为止。然后,将螺旋图案以 1-10 等级分级,且 10 是具有良好端缘控制的完美同心图案,且 1 是似乎看起更像熔吹而非螺旋的极差螺旋图案。本发明的样品包含基于 SIS 的产业标准的粘合剂 (HL-8128) 与基于比较例 AF 的粘合剂。

[0501] 螺旋喷洒接合测试

[0502] 使用设置为 12 英寸 / 分钟的剥离速率的 I-Mass 滑动剥离测试器将聚 / 非机织层合物剥离开,且在 20 秒期间内记录平均力量。对于每一产物,剥离 6 个结构物,且记录 6 者的平均值与标准偏差。起始剥离指的是在室温下平衡 24 小时后在室温下剥离。老化剥离指的是使接合在室温下老化 24 小时,然后,在 50°C 持续两个星期,然后,在室温下平衡 24 小时,然后剥离。37°C 剥离指的是使接合在室温下处理 24 小时,然后,将结构物置于设定为 37°C 的腔室内 1 小时,然后,在 37°C 下剥离。

[0503] 表 18 粘合剂实施例 81-85 的组成物及性质

	实施例 81	实施例 82	实施例 83	比较例 AF	HL-8128	实施例 84	实施例 85	HL-1486
聚合物实施例 30		20	5			20		
聚合物实施例 31b	20						25	
Affinity GA-1900			55	60				
Keydol 油	20	25				25	15	
EASTOTAC® H-100R	60	55				55	60	
EASTOTAC® H-130R			40					
ESCOREZ® 5637				40				
IRGANOX® 1010	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
布鲁克费尔德粘度								
300 °F (cP)	4850	20000	15000	7125	3050	20000	12200	5725
325 °F (cP)		12200	9820	5100	1575	12200	7210	2850
350 °F (cP)			6700	3125	1050			1840
涂层重量 (gsm)	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	30	30	30
图案宽度 (mm)	20	20	20	20	20	6.4	6.4	6.4
目标粘合剂流速 (gms/min)	18	18	18	18.9	18	30	30	30
实际粘合剂流速 (gms/min)	18.8	20.4	18.8	18.3	19.4	22	25.2	25
网材速度(ft/min)	522	567	522	485	513	366	420	417
夹持压力 (psi)	30	30	30	30	30	30	30	30
温度 (C)	150	165	165	150	150	150	165	165
空气压力 (psi)	6	21	10	13	17	6	8	6
喷嘴高度 (mm)	50	50	50	35	25	25	25	25
泵 (RPM)	2.4	2.4	2.4	2.2	2.3	3.2	3.4	3.4
泵压力 (psi)	194	185	397	388	108	228	282	190
图案分级 (1-10)	10	7	8	9	9	9	8	9
1	189	281	265	187	240			
2	165	191	280	199	205			
3	183	185	196	189	199			
4	213	183	238	230	252			
5	200	170	279	206	297			
6	193	153	409	220	188			
PE与非机织物的平均起始剥离 (g)	191	194	278	205	230			
1						100	59	24
2						100	48	21
3						90	60	24
4						88	49	18
5						100	52	21
6						87	49	20
平均蠕变%						94	53	21
1	120	132	139	92	155			
2	122	155	402	176	130			

[0505]

	实施例 81	实施例 82	实施例 83	比较例 AF	HL-8128	实施例 84	实施例 85	HL-1486
3	137	157	161	177	186			
4	130	149	153	168	135			
5	154	161	569	159	178			
6	128	165	457	134	190			

100F 时 PE 对非机织物的 平均剥离 (g)	132	153	314	151	162			
------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	--	--	--

[0506] 如上所证实,与比较例 AF 及 HL-8128 相比,实施例 81-83 均展示良好的粘度、喷洒性、图案等级(10 是最高),及在 100° F 下的良好的平均值及老化剥离,表示这些材料可以是良好的建筑粘合剂。实施例 83 也显示不可预期且良好的行为,因为在 100° F 下剥离随老化而增加,表示在室温及更高温(例如,100° F)时其可更有利地使用。图 10 是显示聚合物实施例 30 的熔化行为的 DSC 曲线。

[0507] 表 19 粘合剂实施例 86-87 的组成物及性质

[0508]

	实施例 86	实施例 87
聚合物实施例 31c	25	
聚合物实施例 31d		25
Kaydol 油	25	25
EASTOTAC® H-100R	50	50
EASTOTAC® H-130R		
IRGANOX® 1010	0.5	0.5
布鲁克费尔德粘度 @ 300 F (cps)	16900	15800
@ 325 F (cps)	10500	9400
@ 350 F (cps)	7310	6880
循环粘合力 ¹ (PII)	2.3	2.1
与 SS 的 180 度剥离 ¹ (PII)	2.2	4.1
与 PE 的 180 度剥离 ¹ (PII)	0.9	1.9
与 PP 的 180 度剥离 ¹ (PII)	2	0.2
SAFT ¹ (F)	147	156

[0509] ¹ 当使用 Acumeter 桌上型槽式模具涂覆器机械涂敷时

[0510] 表 19 显示使用两个具有相同整体密度但具有如图 11 和 12 所示的不同熔化行为的聚合物的粘合性质;聚合物实施例 31c 具有宽的熔化曲线,且在 108°C 及 40°C 处具有峰,且聚合物实施例 31d 具有在 117°C 处的熔点的较强烈的熔化行为。两个样品在于配制时显示良好的粘度,表示能在 300° F-350° F 的涂敷温度时涂敷的能力,及良好的循环粘合力,与各种基材及 SAFT 的剥离。

[0511] 如上所证实,本发明的具体实施方案提供可作为热熔体粘合剂或压敏性粘合剂的粘合剂组合物。某些粘合剂可具有相对较高的 SAFT 温度;其它粘合剂可具有相对较高的剥离粘合性;其它粘合剂可具有相对较良好的耐温性。因此,粘合剂可用以制备标签、胶带、尿布、贴花、箱子、纸盒,或托盘、医药装置、绷带、及卫生产品等。其也可用于装订。在某些具体实施方案中,压敏性粘合剂是冷冻等级的压敏性粘合剂。

[0512] 虽然已经针对有限数量的具体实施方案描述了本发明,但一个具体实施方案的特别特征不应被归于本发明的其它具体实施方案。单一具体实施方案并不代表本发明的所有方面。在某些具体实施方案中,组合物及方法可包含此处未被描述的数种化合物或步骤。在其它具体实施方案中,组合物或方法并不包含,或实质上没有,此处未列举出的任何化合物或步骤。存在所需具体实施方案的变化及改良。最后,无论“约”或“大约”等术语是否被用以描述数值,此处公布的任何数值需被阐释为大约值。所附权利要求书欲涵盖落于本发明范围内的所有这些改良及变化。

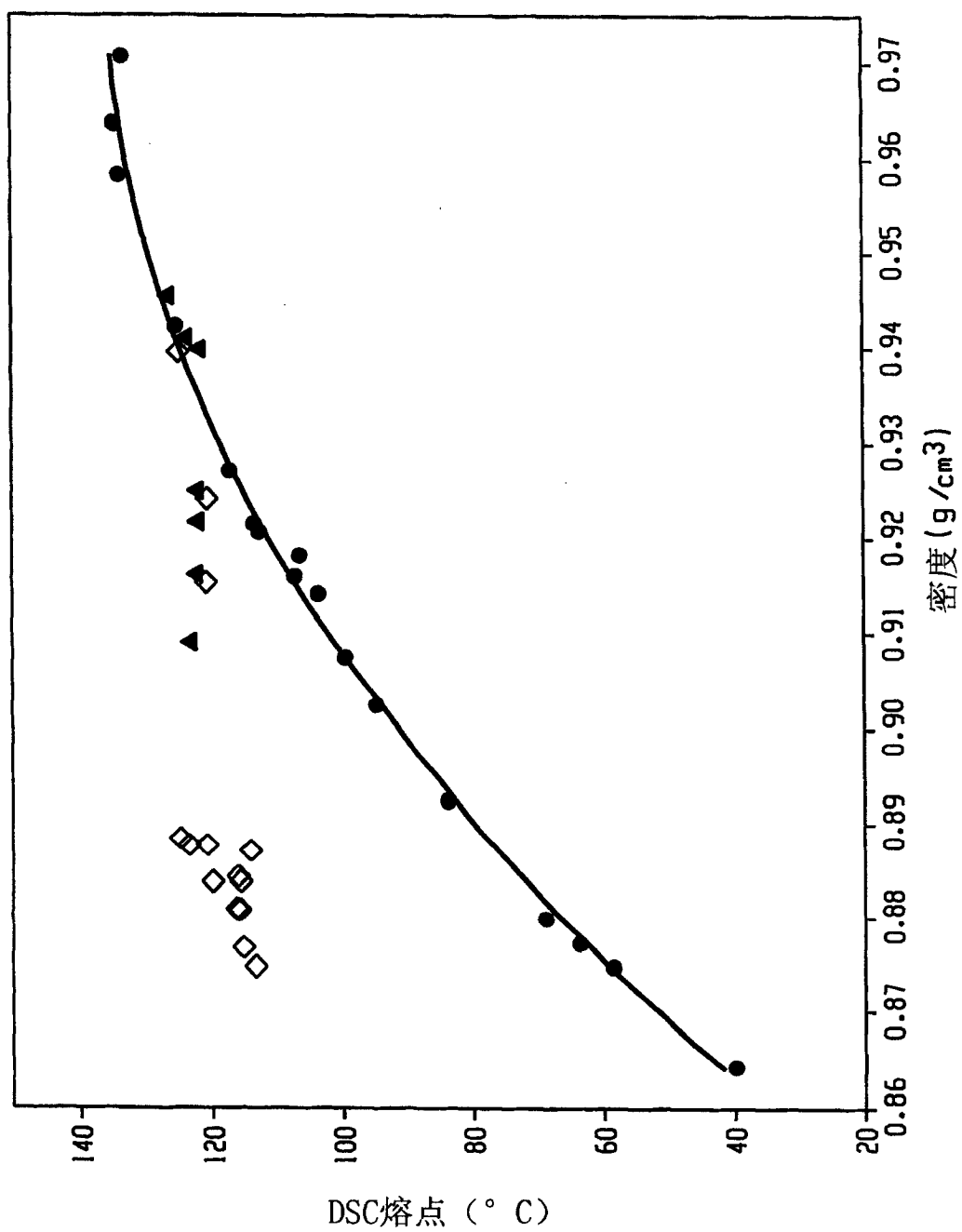


图 1

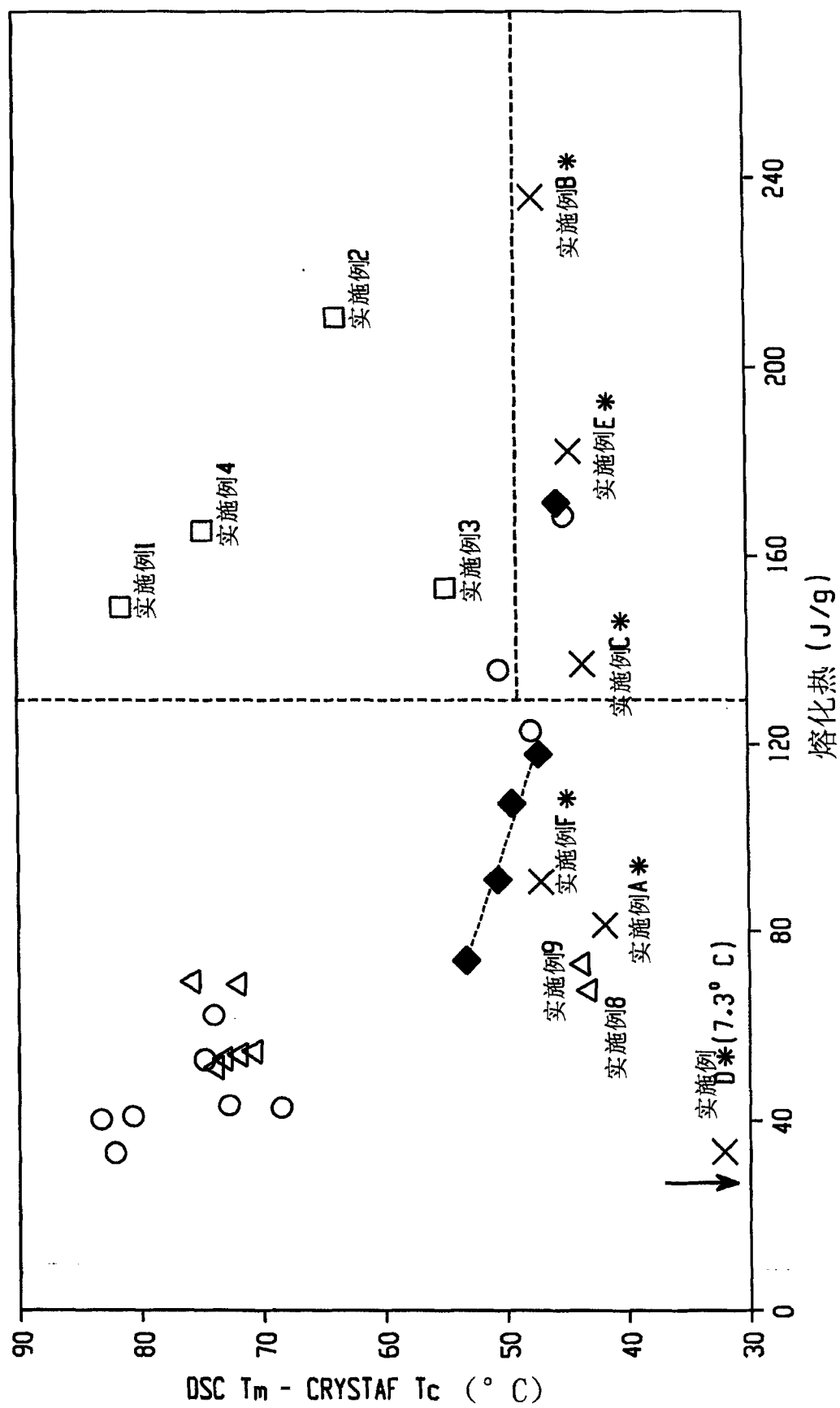


图 2

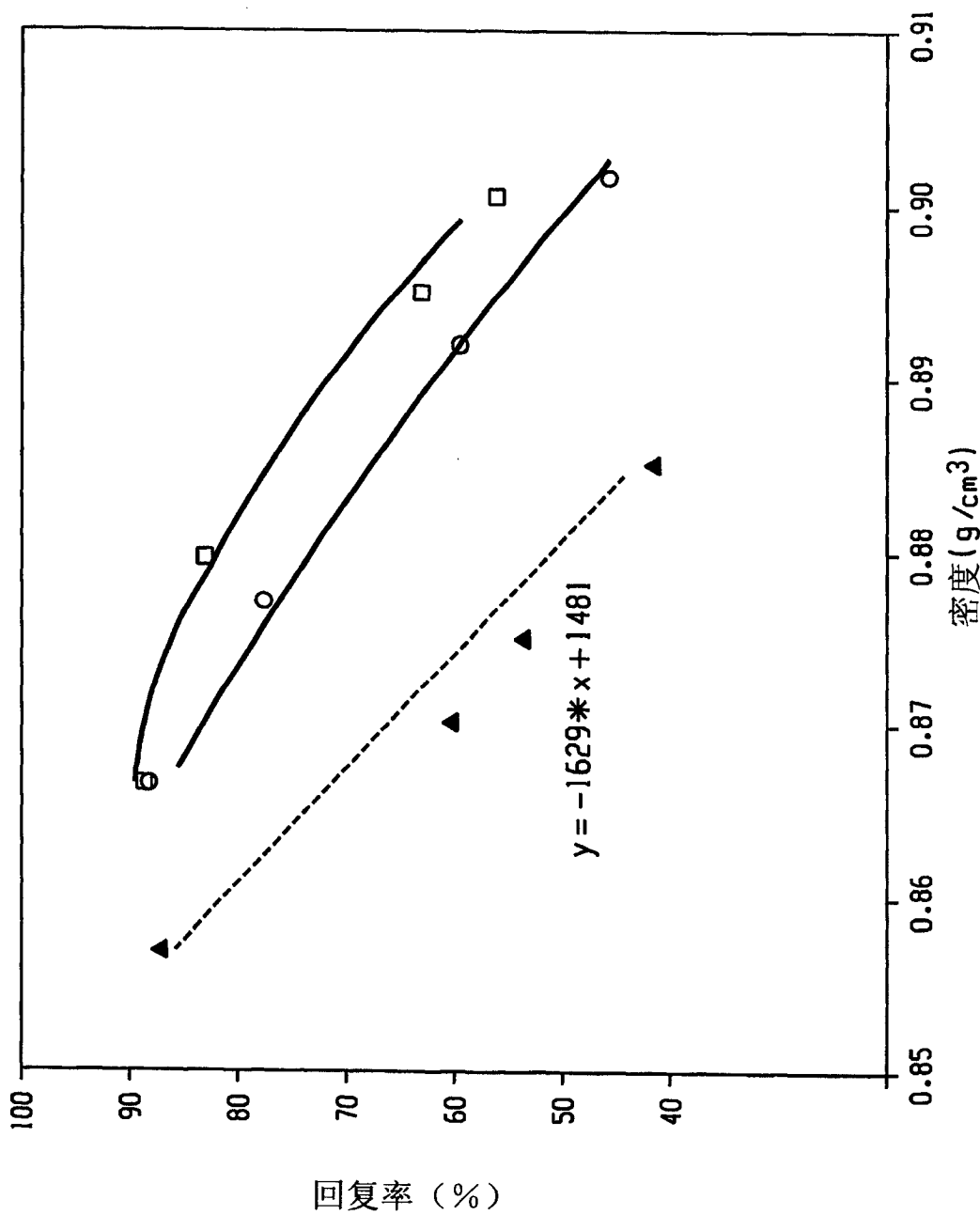


图 3

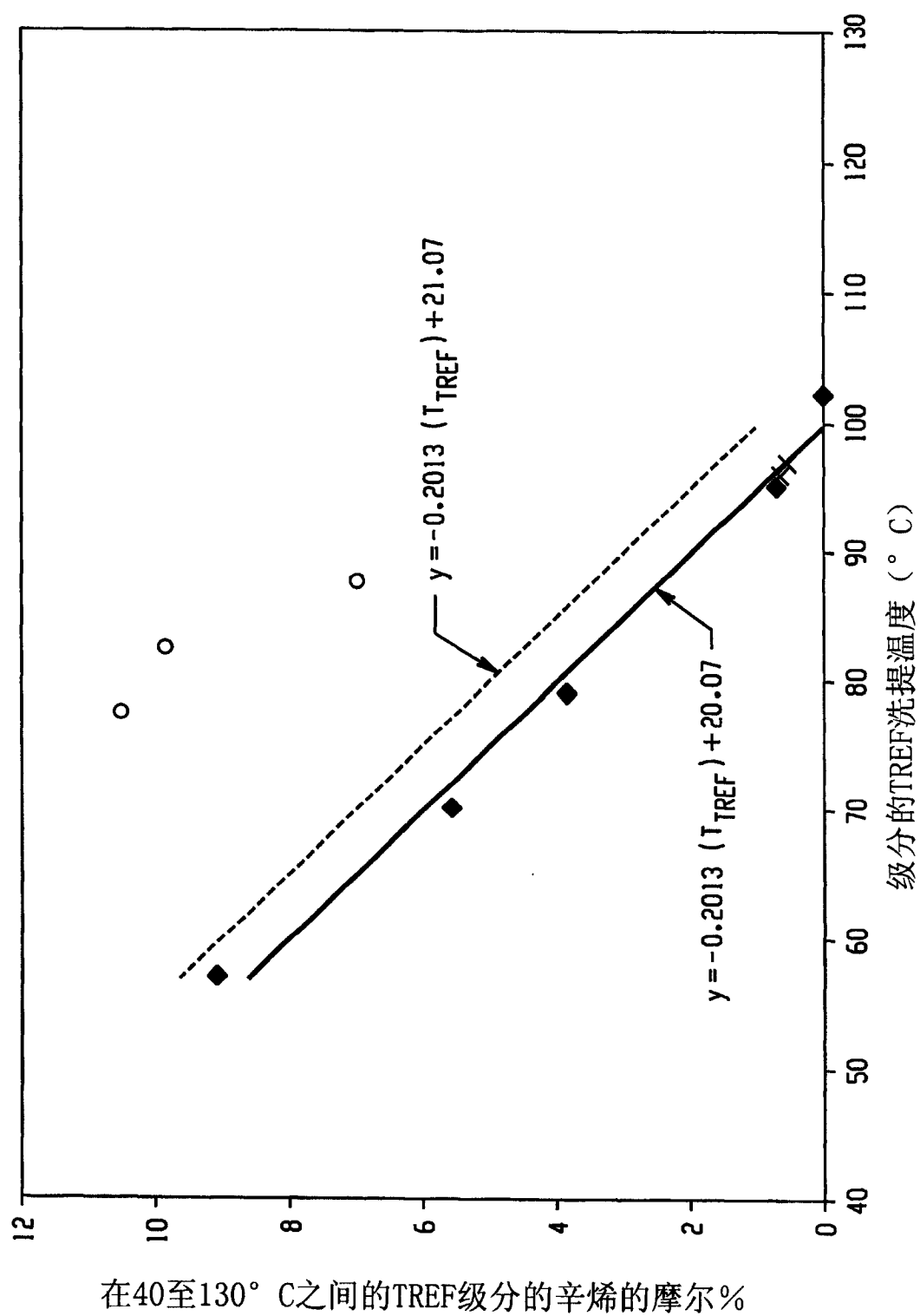


图 4

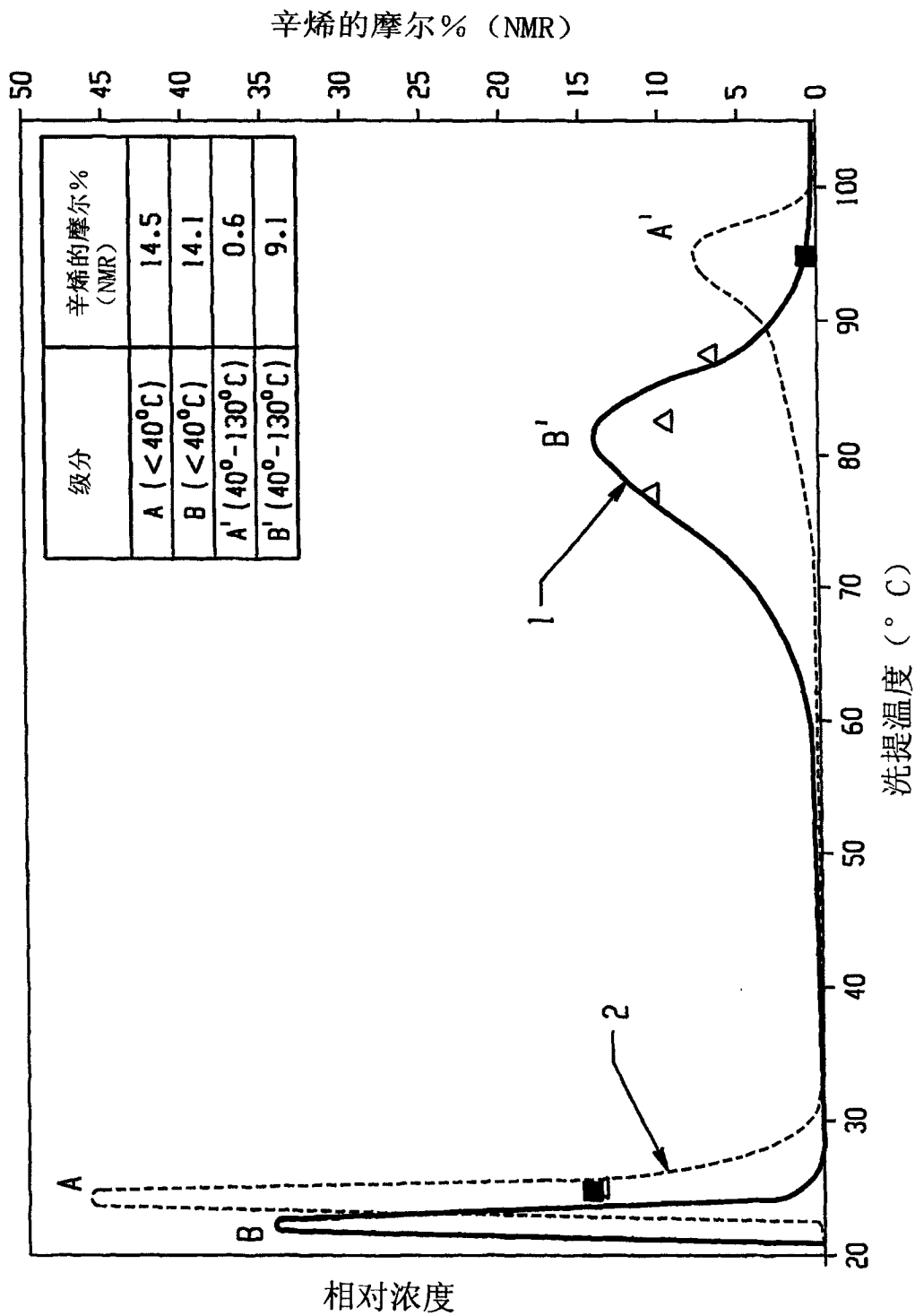


图 5

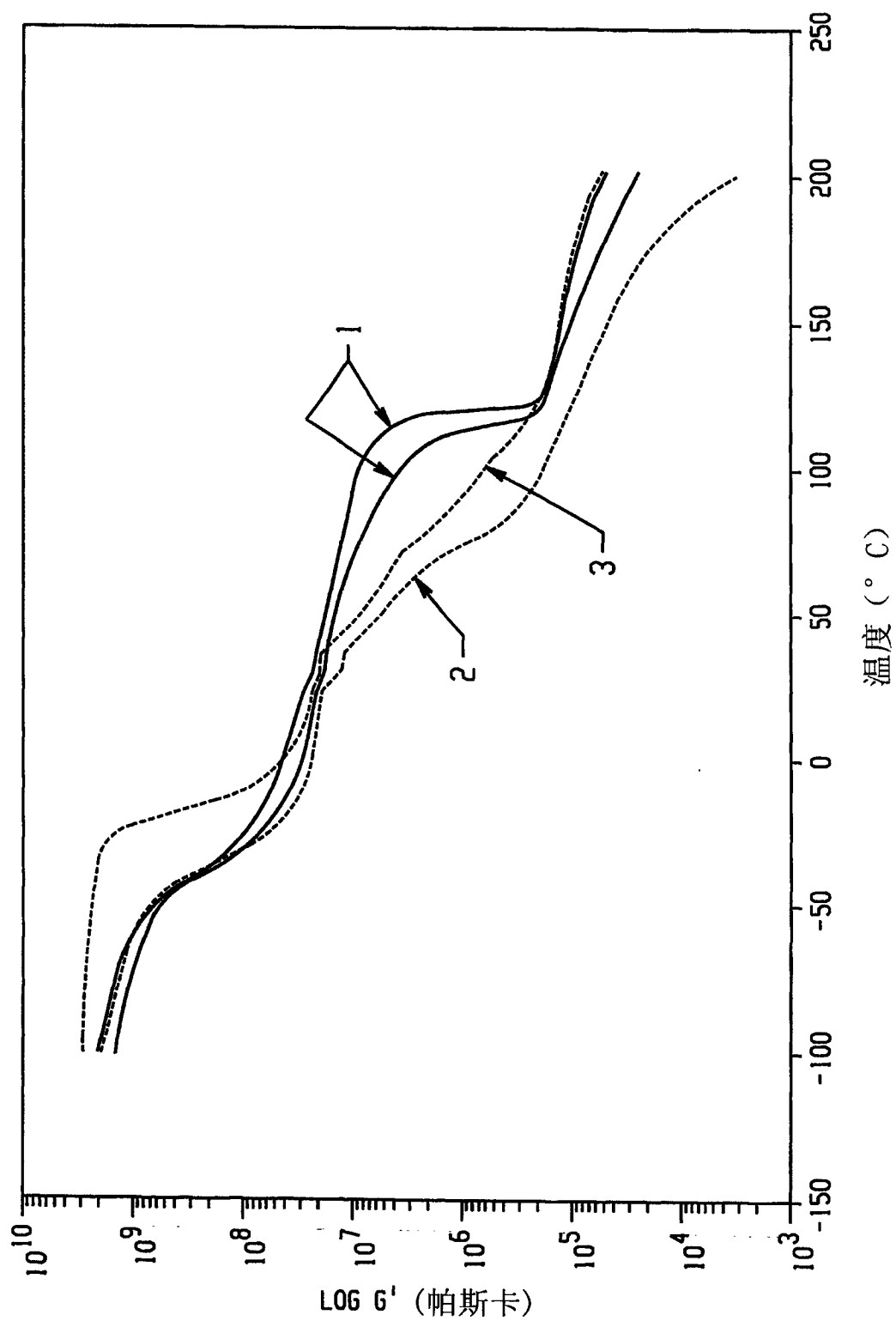


图 6

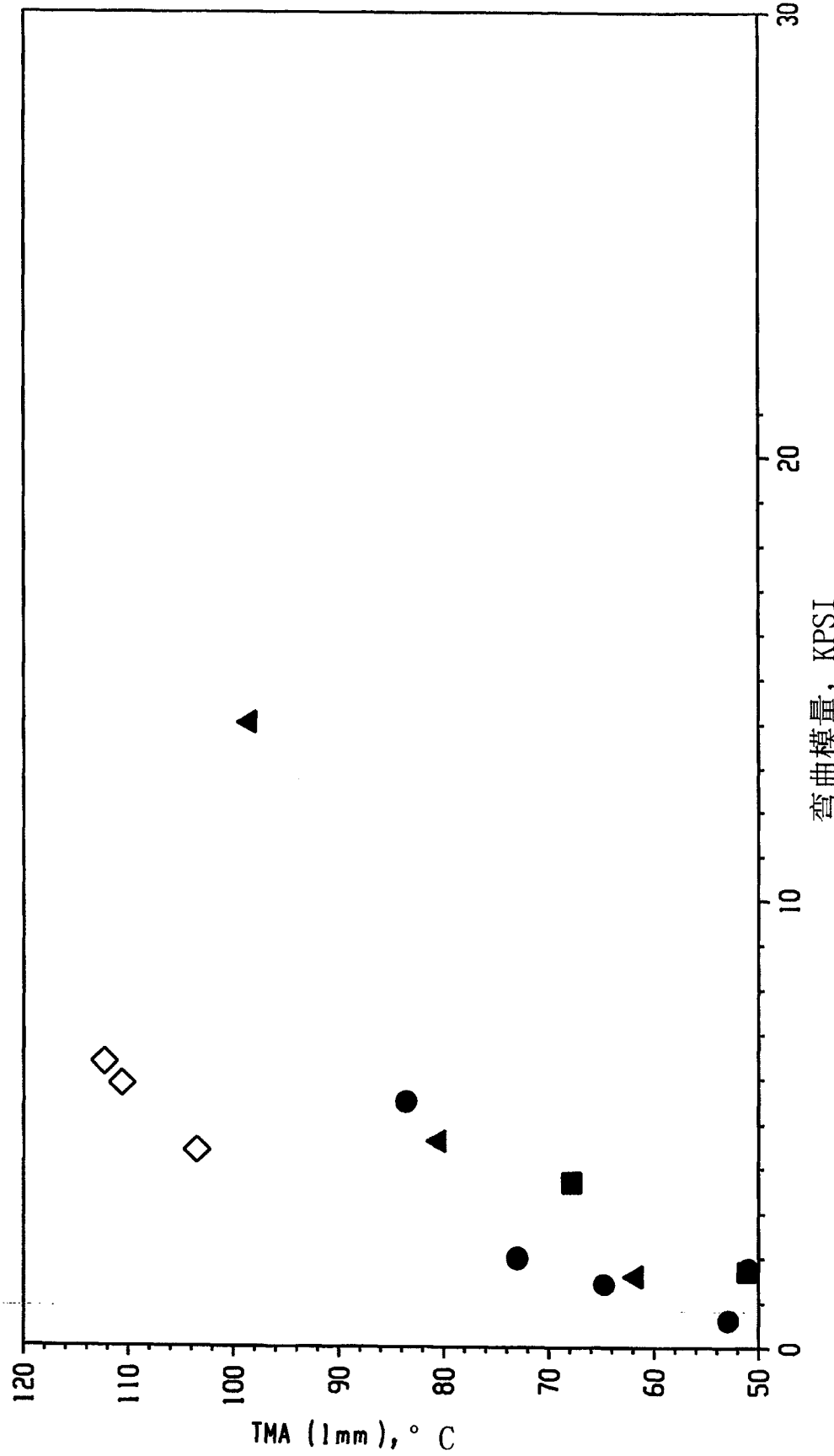


图 7

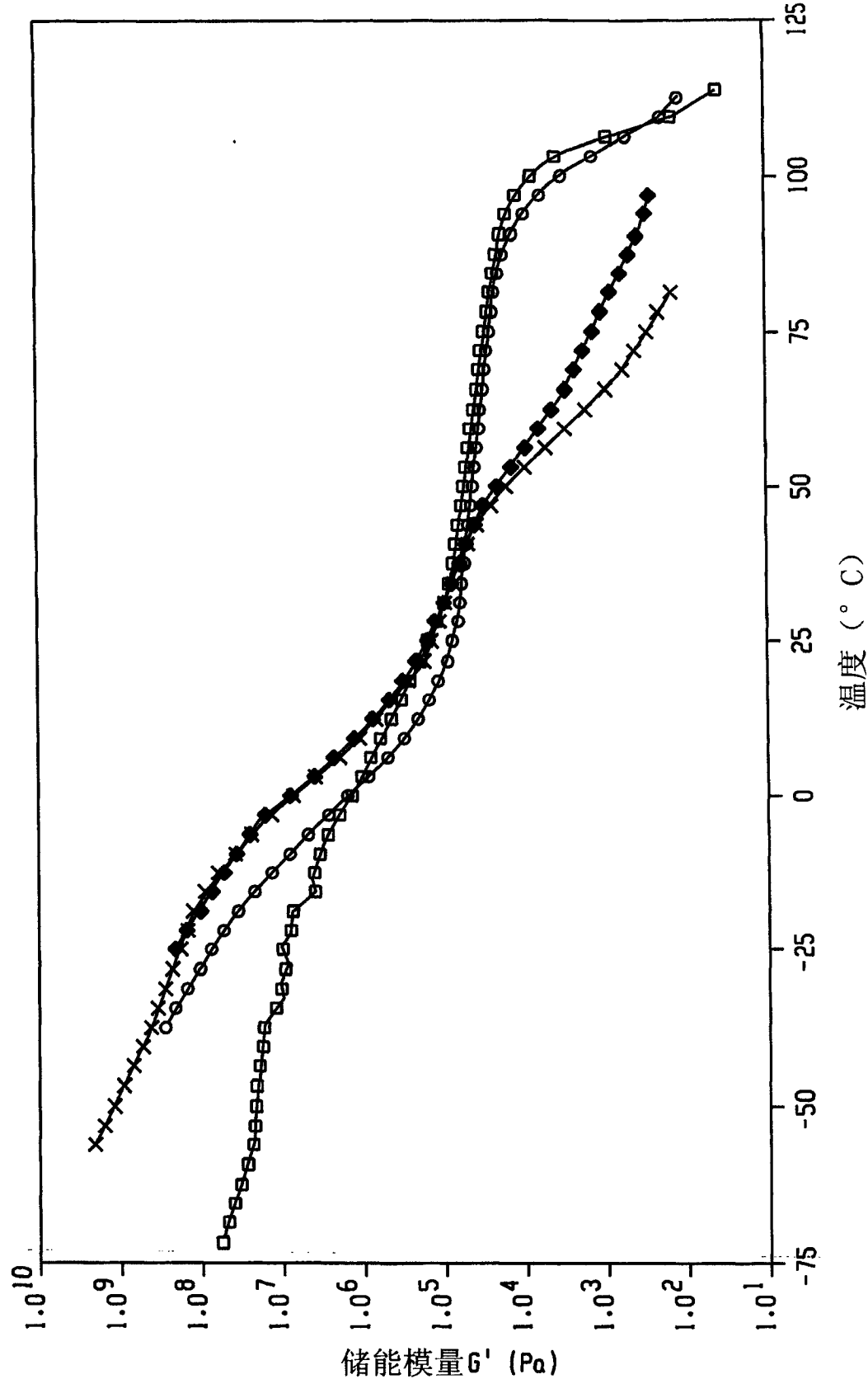


图 8

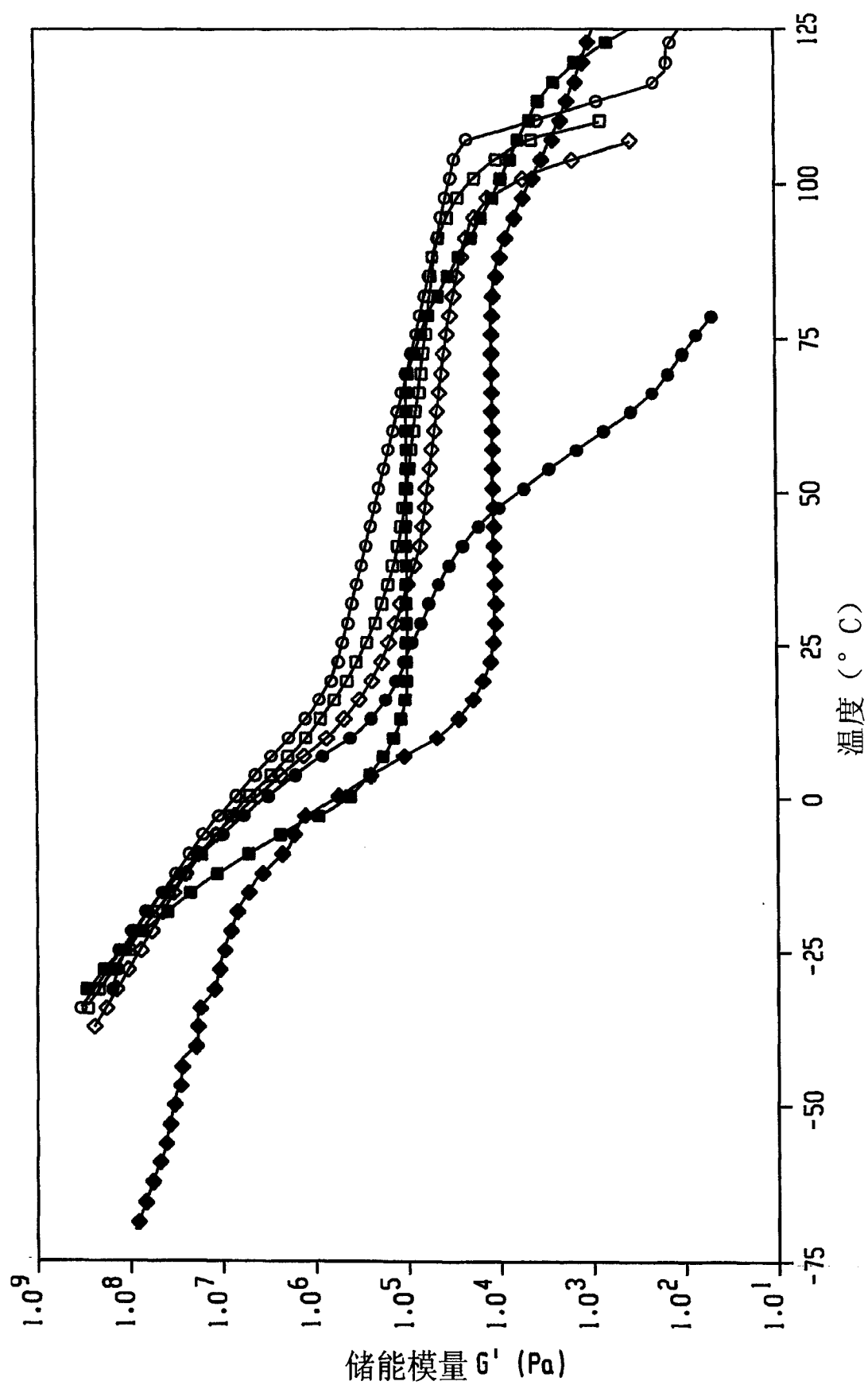


图 9

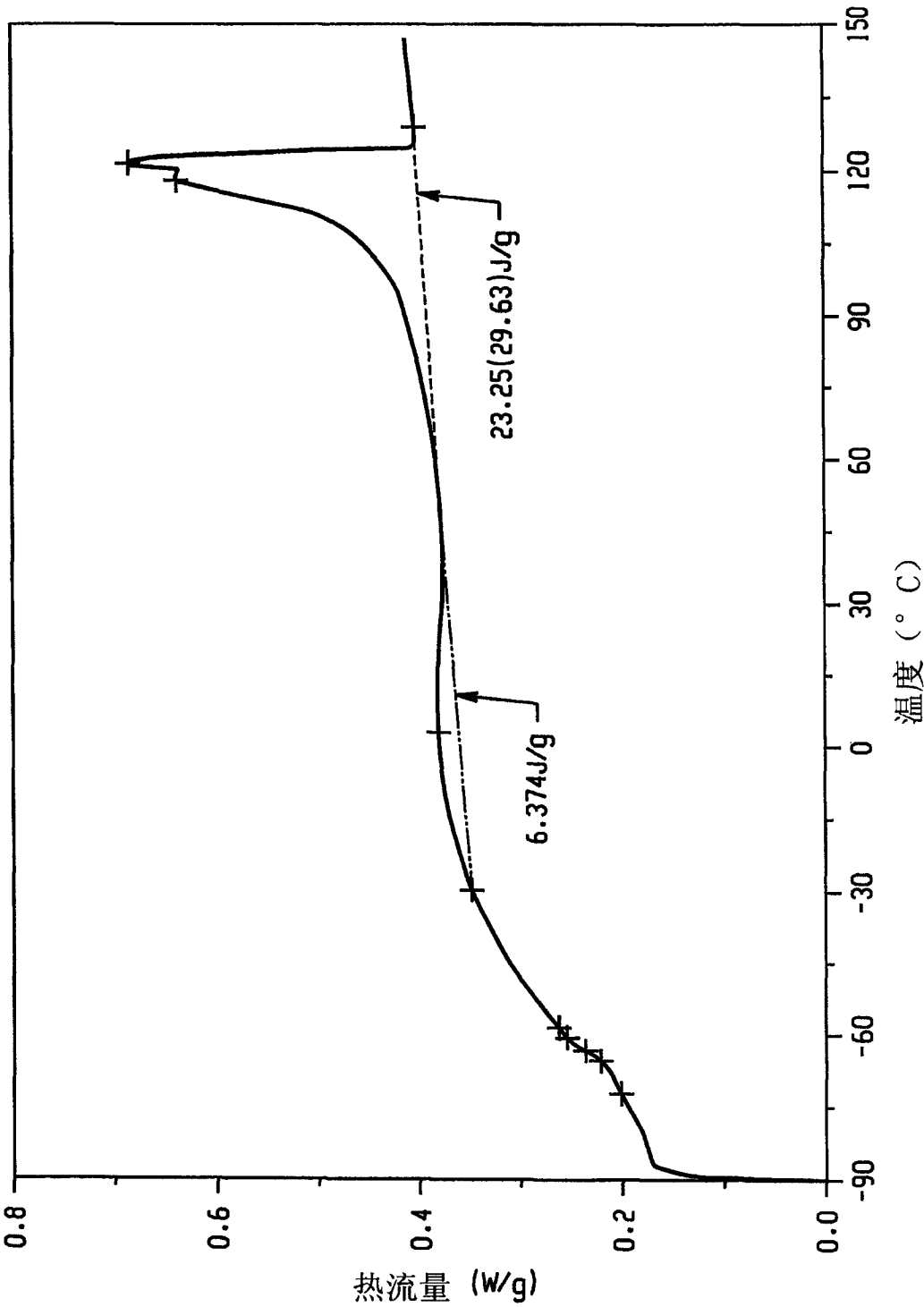


图 10

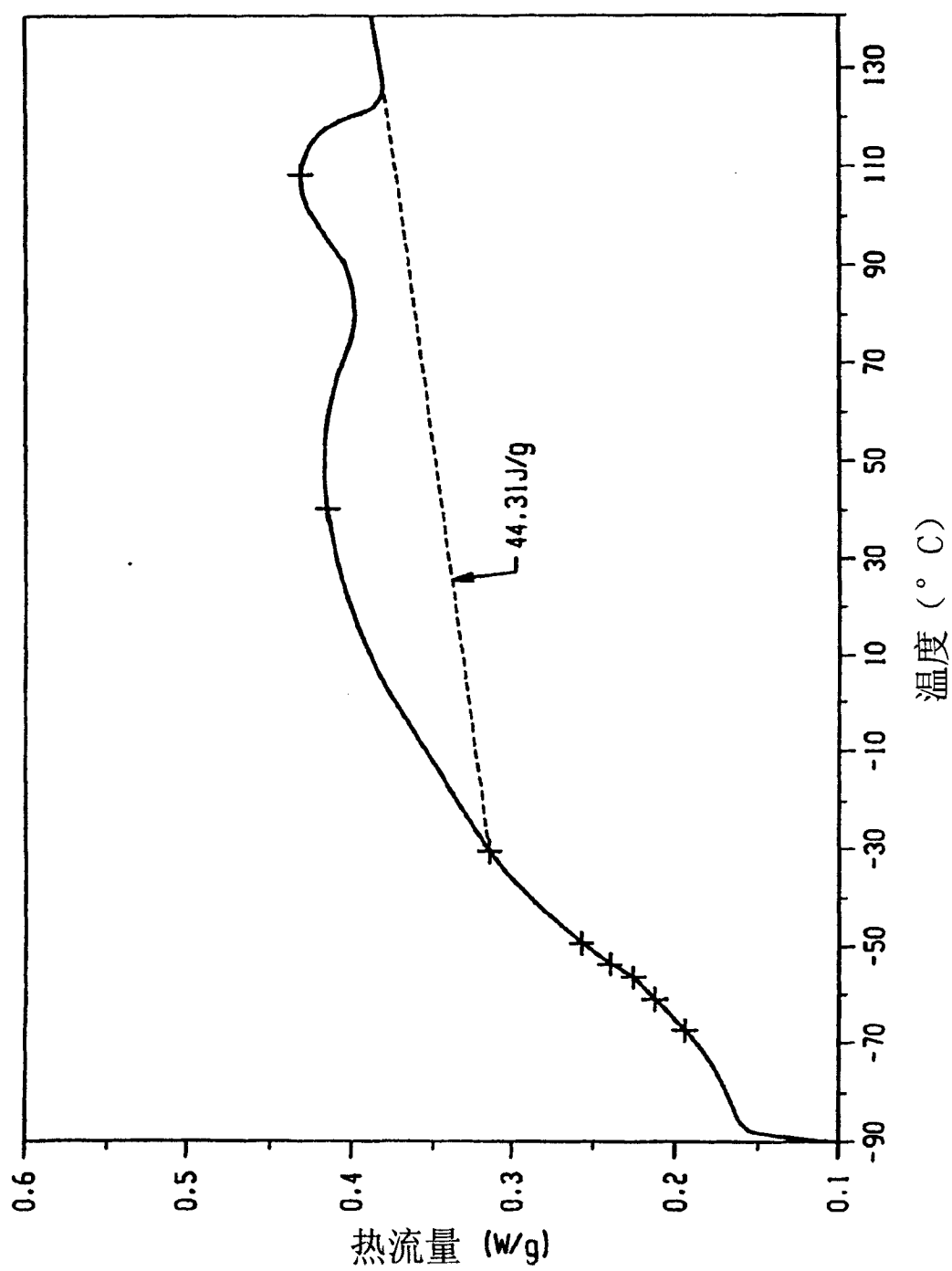


图 11

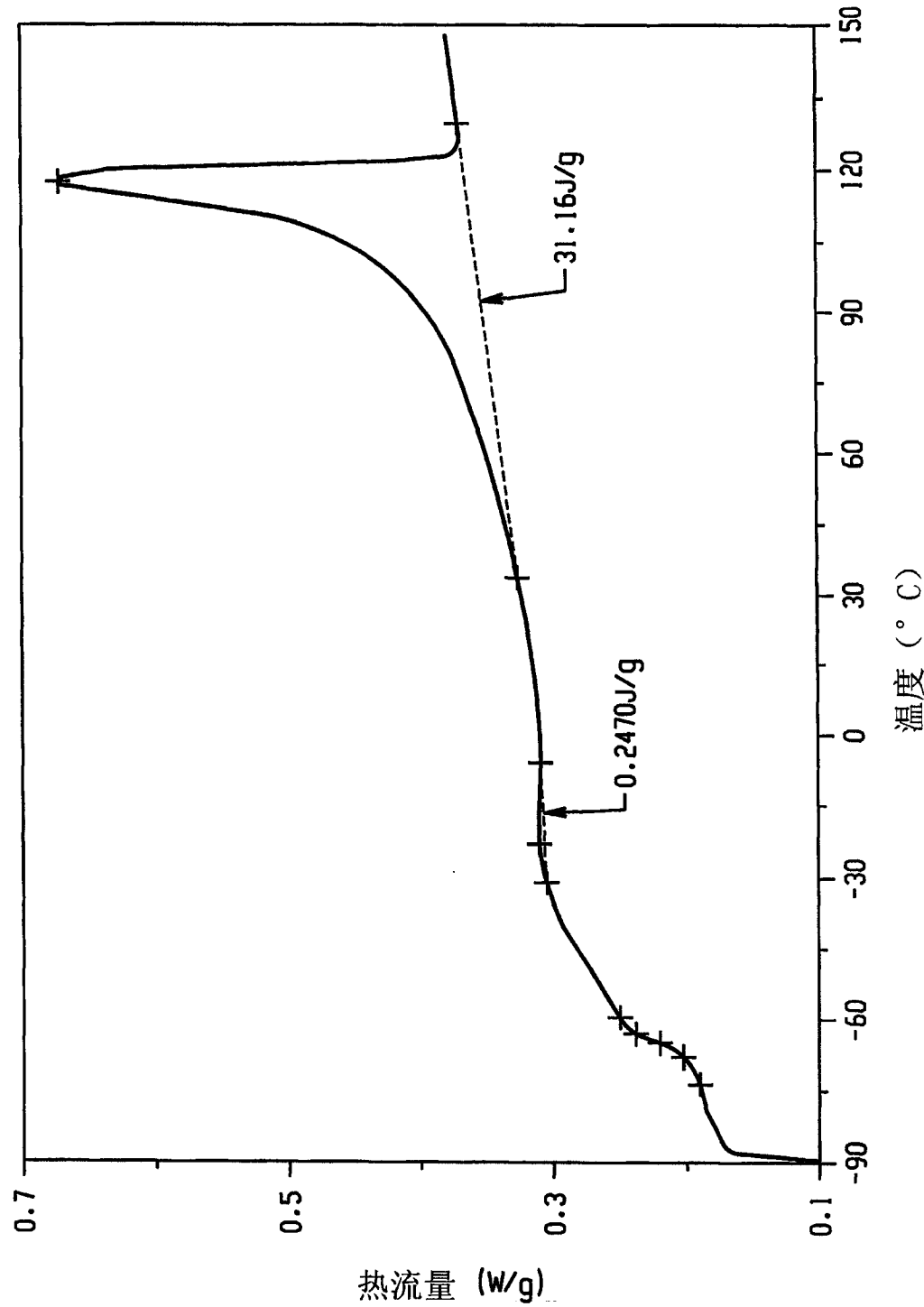


图 12