

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J123/08

C08F 8/46 C08F290/04

C09J123/24



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98809711.7

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1157454C

[22] 申请日 1998.10.1 [21] 申请号 98809711.7

[30] 优先权

[32] 1997.10.1 [33] US [31] 08/942,146

[86] 国际申请 PCT/US1998/020787 1998.10.1

[87] 国际公布 WO1999/016845 英 1999.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.30

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 K·吕塔斯 Q·鲁温

D·G·派弗 P·J·莱特

J·J·里皮特 A·V·马希多

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 含大分子单体与不饱和酸或酸酐共聚物的粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及含共聚物的粘合剂组合物，该共聚物含衍生自一种或多种大分子单体和一种不饱和酸或一种不饱和酸酐的单元，其中该共聚物的重均分子量至少是该大分子单体重均分子量的 2 倍，该共聚物的熔体指数为 1dg/min 或更高，且其中大分子单体：(1) 重均分子量介于 500 和 100000 之间；(2) 有至少 30% 的不饱和端；并且(3) 含乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚物和/或丙烯与乙烯或 α -烯烃的共聚物。

ISSN 1008-4274

1. 一种含共聚物的粘合剂组合物, 该共聚物含衍生自一种或多种大分子单体和不饱和酸或不饱和酸酐的单元, 其中该共聚物的重均分子量至少为该大分子单体重均分子量的两倍, 该共聚物的熔体指数按 ASTM D-1238 测定为大于或等于 1 dg/min 并且其中该大分子单体:

(1) 重均分子量介于 500 和 100000 之间;

(2) 有至少 30% 的不饱和端; 并且

(3) 选自 (a) 乙烯与至多 75 重量% $C_3 - C_{30}$ α -烯烃的共聚物, (b) 丙烯与至多 75 重量% 乙烯和/或 $C_4 - C_{30}$ α -烯烃的共聚物; (c) 乙烯、丙烯和 $C_4 - C_{30}$ α -烯烃的三元共聚物; 和 (d) 其中两种或多种的混合物。

2. 权利要求 1 的粘合剂组合物, 其中的 $C_3 - C_{30}$ α -烯烃是选自丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、3-甲基-戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、2-乙基-己烯以及 3, 5, 5-三甲基己烯-1 的一种或多种直链或支化 α -烯烃。

3. 权利要求 1 的粘合剂组合物, 其中的 $C_4 - C_{30}$ α -烯烃是选自丁烯、异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、3-甲基-戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、2-乙基-己烯以及 3, 5, 5-三甲基己烯-1 的一种或多种直链或支化 α -烯烃。

4. 权利要求 1 的粘合剂组合物, 其中该大分子单体的 M_w/M_n 低于 6。

5. 权利要求 4 的粘合剂组合物, 其中大分子单体与不饱和酸或不饱和酸酐的共聚物具有比开始的大分子单体低至少 50% 的不饱和端。

6. 权利要求 1 的粘合剂组合物, 其中该共聚物的重均分子量至少为该大分子单体重均分子量的 3 倍。

7. 权利要求 6 的粘合剂组合物, 其中该共聚物的重均分子量至少为该大分子单体重均分子量的 4 倍。

8. 权利要求 1 的粘合剂组合物, 其中该共聚物具有介于 3 和 90 毫

克 KOH/克共聚物之间的酸值。

9. 权利要求 1 的粘合剂组合物，其中该不饱和酸或酸酐是有与羧基共轭的乙烯类不饱和的有机化合物。

10. 权利要求 9 的粘合剂组合物，其中该不饱和酸或酸酐是马来酸或马来酸酐。

11. 权利要求 1 的粘合剂组合物进一步含有交联剂。

12. 权利要求 11 的粘合剂组合物，其中所述交联剂是胺、多元胺、二元醇或多元醇。

13. 权利要求 11 的粘合剂组合物，其中通过热、湿或辐射固化使该粘合剂交联。

14. 权利要求 1 的粘合剂组合物进一步含有增粘剂。

15. 权利要求 5 的粘合剂组合物，其中该增粘剂是天然树脂或烃树脂、天然松香、松香酯、妥尔油松香酯、氢化天然树脂或烃树脂、氢化天然松香、氢化松香酯、氢化妥尔油松香酯、萜烯树脂、氢化萜烯树脂或其混合物。

16. 权利要求 15 的粘合剂组合物，其中该增粘剂为氢化树脂。

17. 权利要求 14 的粘合剂组合物，其中该增粘剂占该增粘剂和共聚物重量的 30~80%重量。

18. 权利要求 14 的粘合剂组合物进一步包括硅石、沙子、玻璃珠、碳酸钙和/或二氧化钛。

19. 一种含权利要求 14 粘合剂组合物的热熔粘合剂组合物。

20. 一种含权利要求 14 粘合剂组合物和基底产品的制品。

含大分子单体与不饱和酸或酸酐共聚物的粘合剂

相关申请的交叉引用

本申请是 1997 年 10 月 1 日申请的共同未决专利申请 USSN 08/942,146 的部分继续申请。

发明领域

本发明涉及含有乙烯和一种或多种 α -烯烃(被称作大分子单体)与不饱和酸或酸酐的共聚物的粘合剂。

发明背景

US 5,346,963 公开了有机酸,如马来酸或马来酸酐接枝的基本线型的乙烯聚合物。然而这些聚合物是与端不饱和的大分子单体与不饱和酸或酸酐之间共聚反应产物不同的接枝反应的产物。

马来酸酐和其它烯烃的共聚物在文献中已公知。例如在 US 专利 5,441,545 中已公开了马来酸酐和 α -烯烃的共聚物。这些共聚物的分子量相当低,即大约为分子量 250 或更小的 C12-C18。马来酸酐和苯乙烯的共聚物也是公知的,例如参见 US 4,839,074 和欧洲专利申请 0 214 786 及 0 296 714。同样异丁烯和马来酸酐的共聚物已在美国专利 US 5,112,507 中明确公开。但是此聚合物应有几乎无结晶的缺点,这将意味着最终粘合剂强度性能差。

发明概述

本发明涉及一种共聚物,它在粘合为关键性能的场所有许多潜在的商业用途,例如装配胶粘剂、道路标志组合物等等。本发明进一步涉及含非必要增粘树脂和共聚物的粘合剂,该共聚物含衍生自一种或多种大分子单体及不饱和酸或酸酐的单元,其中该共聚物的重均分子量至少为该大分子单体重均分子量的两倍且该共聚物的熔体指数大于或等于 1dg/min。如果使用多于一种大分子单体并且它们的分子量不同,则该共聚物的重均分子量相当于这些大分子单体

重均分子量的重量平均。就本发明的目的而言，粘合剂是可粘合到它本身或另一基底上的任何组合物。

优选地，本发明涉及一种含共聚物以及非必要树脂的粘合剂组合物，该共聚物含衍生自一种或多种大分子单体与不饱和酸或酸酐的单元，其中该共聚物的重均分子量(Mw)至少为该大分子单体重均分子量的三倍，且其中该大分子单体：

(1)重均分子量介于 500 和 100000 之间；

(2)有至少 30%的不饱和端；并且

(3)含乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚物，和/或丙烯与乙烯或 α -烯烃的共聚物。

所定义的不饱和端包括乙烯基和亚乙烯基不饱和性。

在优选实施方案中，大分子单体与不饱和酸或不饱和酸酐的共聚物的重均分子量至少比大分子单体的重均分子量大 4 倍，优选地至少比大分子单体的重均分子量大 5 倍，甚至更可优选地至少比大分子单体的重均分子量大 6 倍。在优选实施方案中，大分子单体与不饱和酸或不饱和酸酐共聚物的熔体指数大于或等于 1dg/min，优选大于或等于 2dg/min。熔体指数按照 ASTM D-1238 测定。如果熔体指数因为样品的分子量太低而不能测定，则就本发明目的而言，该熔体指数被认为大于 2dg/min。

发明详述

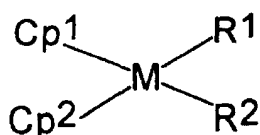
在优选实施方案中，大分子单体包含乙烯和一种或多种 $C_3 \sim C_{30}$ α -烯烃的共聚物，该一种或多种 $C_3 \sim C_{30}$ α -烯烃占该共聚物重量的至多 75%重量。该 $C_3 \sim C_{30}$ α -烯烃可以是直链或支化的 α -烯烃，并且优选地选自丙烯，丁烯，异丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十二碳烯，3-甲基-戊烯-1，4-甲基-戊烯-1，2-乙基-己烯和 3,5,5-三甲基己烯-1。

在另一个优选实施方案中，大分子单体包含丙烯与占共聚物重量至多 75%重量的乙烯和/或 $C_4 \sim C_{30}$ α -烯烃的共聚物。该 $C_4 \sim C_{30}$ α -烯烃可以是直链或支化的 α -烯烃，并且优选地选自丁烯，异丁烯，戊

烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十二碳烯，3-甲基-戊烯-1，4-甲基-戊烯-1，2-乙基-己烯和3,5,5-三甲基己烯-1。

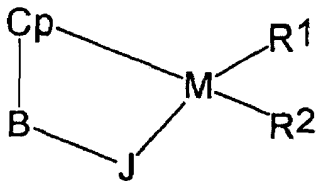
在另一个优选实施方案中，大分子单体包括乙烯、丙烯和一种或多种 C_4-C_{30} α -烯烃的三元共聚物。优选的 C_4-C_{30} α -烯烃包括直链或支化的 α -烯烃，优选地， α -烯烃选自丁烯，异丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十二碳烯，3-甲基-戊烯-1，4-甲基-戊烯-1，2-乙基-己烯和3,5,5-三甲基己烯-1。

该大分子单体可以在活化的环戊二烯基过渡金属催化剂存在下，通过将所需单体聚合而制造。这类催化剂一般包括与例如铝氧烷(alumoxane)或非配位阴离子等活化剂结合的环戊二烯基过渡金属化合物。该过渡金属可与一个，二个或三个环戊二烯基基团键合，并且这些基团可为取代的或非取代的以及桥接的或非桥接的。该活化催化剂可以以气态、淤浆态、溶液态，本体(in bulk)或高压下使用。有关这类催化剂化合物及使用它们生产聚烯烃的方法的更多信息请参考 WO 94/26816; WO 94/03506 ;EPA 277,003;EPA 277,004;US 5,153,157;US 5,198,401;US 5,240,894;US 5,017,714; CA 1,268,753;US 5,324,800;EPA 129,368;US 5,264,405;EPA 520,732;WO 92 00333;US 5,096,867;US 5,507,475; EPA 426 637; EPA 573 403;EPA 520 732;EPA 495,375;EPA 500 944;EPA 570 982;WO91/09882;WO94/03506;WO 96/23010 和 US 5,055,438。对参考特别有用的是 US 4,668,834;US 4,704,491;US 5,229,022 和 WO 94/13715。在本发明所用大分子单体的制备中，所用优选的催化剂种类是单或双环戊二烯基团 4 族元素催化剂。在优选实施方案中可用下式表示那些双环戊二烯基 4 族元素催化剂：



其中，其中 Cp^1 和 Cp^2 独立地为取代或非取代的环戊二烯基、芴基(fluorenyl)或茛基(indenyl)并且可为桥接或非桥接的，而 R^1 和 R^2 独立地为卤素，烷基，芳烷基，芳基或其它能被亚乙基取代的基

团, M为第4族金属, 优选为铪、钛或锆。在另一个优选实施方案中的单环戊二烯基过渡金属催化剂是用下式表示:



其中 Cp 是取代或非取代环戊二烯基、芴基(flourenyl)或茚基(indenyl), B为桥连基, 如二氧化硅、铁、氧、碳。J为杂原子, M为第4族金属, 如钛或锆或铪。而 R¹和 R²独立地为卤素、烷基、芳烷基、芳基或其它能被亚乙基取代的基团。

用来制备本发明大分子单体的典型催化剂是结合了甲基铝氧烷的二氯·二甲基甲硅烷基双四氢茚基合锆, 或结合了二乙基苯基铵四全氟代苯基硼酸盐(diethylanilinium tetraeperfluorophenyl borate)的二甲基·二甲基甲硅烷基双四氢茚基合锆。

在优选的实施方案中, 大分子单体具有下列的一种或多种性能:

1. 重均分子量介于 500 和 100000 之间, 优选 750 和 30000 之间, 更优选 1000 和 10000 之间, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定, 用 Waters 150C、Waters Alliance 2690 或相当的 GPC 系统进行测定, 其装备了内置微分折射指数检测器(用于在线检测)并且三只色谱柱(Mixed-D, 粒度 5 毫米, 300×7.5 毫米)被串接在一起。溶剂为四氢呋喃(工业级), 所用流速为 1 毫升/分钟, 并且注射器、色谱柱和检测器的操作温度保持恒温 40℃。样品以四氢呋喃中 0.5%重量/体积的基础浓度制备并加入 0.06%重量/体积的硫作为流量检查标准。

2. 根据质子 NMR 测定, 乙烯含量为 20-90 摩尔%, 优选 30-80 摩尔%, 更优选 40-75 摩尔%;

3. Mw/Mn 为 6 或更小, 优选介于 1 和 4 之间, 更优选介于 1 和 2.5 之间(Mw 和 Mn 按照上述 1 中所列过程测定); 并且/或者

4. 根据质子 NMR 测定, 不饱和端为至少 30%, 优选介于 60%和

95%之间。

在另一个优选实施方案中，大分子单体包含两种或更多种上述大分子单体的混合物。这类结合可通过在同一个反应器里使用两种不同的活化催化剂将所需单体聚合、依次使用相同或不同的催化剂聚合或通过将大分子单体物理混合来完成。在另一个实施方案中，大分子单体具有：

- a) 不同的分子量和不同的分子量分布 (M_w/M_n)；
- b) 相同的分子量和不同的分子量分布；
- c) 相同的分子量和相同的分子量分布；或者
- d) 不同的分子量和相同的分子量分布。

大分子单体的共聚单体和共聚单体含量也可以变化。大分子单体混合物中的大分子单体浓度也可以变化，这使最终聚合物获得了不同的大分子单体单元。

优选的不饱和酸或酸酐包括含有至少一个双键和至少一个羰基的任何不饱和有机化合物。有代表性的酸包括羧酸、酸酐、酯和它们的金属盐及非金属盐。优选地，该有机化合物包含与羰基 ($-C=O$) 共轭的乙烯不饱和性。一些例子包括马来酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、 α -甲基巴豆酸、肉桂酸以及它们的酸酐、酯和盐衍生物。特别优选马来酸酐。

大分子单体与不饱和酸或酸酐的共聚物典型地通过一般在溶剂或稀释剂中将自由基引发剂与大分子单体和不饱和酸或酸酐混合而制备。此反应一般在温度 $20^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ ，优选 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 进行。溶剂一般按照大约 1:1 ~ 大约 100:1，优选 1.5:1 ~ 4:1 的溶剂与大分子单体的体积比使用。合适的溶剂包括液态 C_6 到 C_{20} 的饱和或芳香烃， C_3 到 C_5 的酮，液态饱和 C_1 到 C_5 的烃，脂肪卤代烃 (优选双卤代烃) 和液态环醚。所谓的液态是指在所用反应条件下为液体。优选的溶剂包括丙酮、甲乙酮、二乙酮、甲基异丁酮、苯、二甲苯、甲苯、二氯甲烷、二溴甲烷、1-溴-2-氯乙烷、1,1-二溴甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,3-二溴丙烷、1,2-二溴丙烷、1,2-二溴-2-

甲基丙烷、1,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1-溴-2-氯丙烷、1,2-二氯丁烷、1,5-二溴戊烷、1,5-二氯戊烷、二噁烷、四氢呋喃和其混和物。也可用油类作溶剂。还可用分散剂和/或助溶剂。另一方面,当大分子单体的分子量足够低以致可作为稀释剂时,例如低于10000Mn,反应可以简洁地进行。

在所用反应条件下将热分解的任何自由基引发剂可用来引发该反应。优选的自由基引发剂为过氧化物型引发剂和偶氮型引发剂。如果需要,辐照也可用于引发该反应。列有本发明实践中可用的过氧化物型引发剂和偶氮型引发剂的表格在1981年Wiley Interscience, New York出版的C. S. Sheppard和V. Kamath所著的《Kirk-Othmer化学工艺学百科全书》第3版第13卷第355-373页(C. S. Sheppard and V. Kamath, pages 355-373 in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3d edition Volume 13, Wiley Interscience, New York, 1981)“引发剂”部分中有所述及。合适的偶氮化合物还在US 2,551,813中有所公开。优选的引发剂化合物包括过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基、过氧化二枯基、过氧化月桂基、过氧化2,4-二氯苯甲酰基、叔丁基过氧化氢、异丙基苯过氧化氢、过氧化二乙酰、乙酰基过氧化氢、二乙基过碳酸酯、叔丁基过苯甲酸酯、 α - α' -重氮二异丁腈、对-溴代苯重氮氟硼酸盐、对-甲苯基重氮氨基苯、对-溴苯氢氧化重氮物、偶氮甲烷、苯基卤化重氮物及其混合物。一般引发剂用量为0.001至大约0.2,优选地0.005至0.10摩尔引发剂/每摩尔酸或酸酐%。

然后,用本领域公知的典型方法如冷冻干燥、非溶剂沉淀、抽真空、真空蒸馏、蒸馏、溶剂蒸发等等回收大分子单体与酸或酸酐的共聚物。

大分子单体与不饱和酸或酸酐的共聚物通常具有下列一种或多种性能:

1. 根据质子NMR测定,乙烯含量为20-90摩尔%,优选30摩尔%-80摩尔%,更优选40摩尔%-75摩尔%;

2. 重均分子量为 1500 至 500000, 优选 1500 至 100000, 更优选 3000 至 30000;

3. 根据 ASTM D-1836 测定, 酸值介于 3 和 90 克 KOH/克聚合物之间, 优选地介于 10-60 之间, 更优选介于 20-40; 并且/或者

4. 熔体指数为 1dg/min 或更高。

和开始的大分子单体相比, 大分子单体与不饱和酸或酸酐的共聚物不饱和端减少至少 50%, 优选地至少 75%, 更优选至少 90%。

还可以固化或交联该共聚物。优选的固化剂包括热、湿、交联剂和/或辐照。优选的交联剂包括其中具有能与酸或酸酐基团反应的官能基团的那些交联剂。优选的交联剂包括醇类、多元醇、胺和/或多元胺。本发明中有用的交联剂的例子包括多元胺, 例如乙二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基二胺、二乙基氨基丙胺和/或盖烷二胺(menthanediamine)。

上述共聚物可用作粘合剂或用在需要粘合作用的组合物中。进而, 在另一个实施方案中, 上述共聚物可用于粘合剂组合物中。例如, 该共聚物可与增粘剂(也称树脂)混合以形成粘合剂。优选的增粘剂包括一种或多种天然或烃树脂、天然松香、松香酯、妥尔油甘油松香酯、氢化天然或烃树脂、氢化松香、氢化松香酯、氢化妥尔油松香酯、萜烯树脂、烃萜烯树脂、芳香萜烯树脂、氢化萜烯树脂或其混合物。在优选的实施方案中, 该树脂软化点(根据 ASTM E-28 测定)为 10°C ~ 150°C, 优选 50°C ~ 130°C。

优选的树脂包括例如 C5/C6 的萜烯树脂、苯乙烯萜烯、 α -甲基苯乙烯萜烯树脂、C9 萜烯树脂、芳香改性的 C5/C6、芳香改性环树脂、芳香改性以双环戊二烯为基础的树脂或者其混合物。额外优选的树脂包括下述文献中描述的那些树脂: W091/07472、US 5, 571, 867、US 5, 171, 793 和 US 4, 078, 132。

典型地树脂由含一种或多种以下单体的组合物经阳离子聚合获得: C5 二烯(例如 1-3 戊二烯、异戊二烯等); C5 烯烃(例如 2-甲基丁烯、环戊烯等); C6 烯烃(例如己烯), C9 乙烯基芳族化合物(例如

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、茛、甲基茛等); 环状化合物(例如双环戊二烯、甲基双环戊二烯等); 和或萜烯(例如柠檬烯、薷烯等)。同样地, 树脂也可通过双环戊二烯的热聚合, 以及/或者环戊二烯和/或甲基环戊二烯的二聚物或齐聚物, 与非必要的乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、茛、甲基茛)的热聚合而获得。

如果需要, 可氢化完成聚合并与未反应材料分离后所得的树脂。

优选树脂的例子包括 US 4, 078, 132; W091/07472; US 4, 994516; EP 0 046344 A; EP 0 082726A 和 US 5, 171, 793 中描述的那些树脂。

通常可至多含占共聚物和增粘剂重量 80%重量的增粘剂。在优选的实施方案中, 含增粘剂 30~75 重量%, 优选含 40~70 重量%。

在优选的实施方案中, 该含共聚物的粘合剂组合物进一步含有交联剂。优选的交联剂包括那些具有能与酸或酸酐基团反应的官能团的交联剂。优选的交联剂包括醇类、多元醇(multiols)类、胺类、二胺和/或三胺。本发明中有用的交联剂的例子包括多元胺, 例如乙二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基二胺、二乙基氨基丙胺和/或盖烷二胺。

该粘合剂组合物可进一步含本技术领域公知的典型添加剂例如填料、抗氧化剂、助剂、油类和/或增塑剂。优选的填料包括二氧化钛、碳酸钙、硫酸钡、硅石、二氧化硅、碳黑、沙子、玻璃珠、无机物聚集体、粘土等等。优选的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂, 例如均得自 Ciba-Geigy 的 Irganox 1010、Irganox 1076。优选的油类包括石蜡族或环烷油(napthenic oils)例如产自法国巴黎 Exxon Chemical France, S.A. 的 Primol 352 或 Primol 876。优选的增塑剂包括聚丁烯类, 例如产自位于 Houston Texas 的 Exxon Chemical Company 的 Parapol 950 和 Parapol 1300。

上述粘合剂可施加于任何基底上。优选的基底, 包括木材、纸张、卡纸板、塑料、热塑塑料、橡胶、金属、金属箔、布、非织造

织物、卡纸板、石材、石膏、玻璃、泡沫、岩石、混凝土、薄膜、聚合物泡沫(例如聚氨酯泡沫)或者它们的组合。

在优选实施方案中,含树脂、增量剂或油和/或增塑剂、填料以及颜料的组合物用于热塑塑料道路标志。典型地,填料包括沙子、无机物聚集体和/或碳酸钙和玻璃珠。该组合物可另外含一种或多种聚合物,该聚合物选自苯乙烯嵌段共聚物、乙烯乙烯基酯共聚物、乙烯均聚物、乙烯与一种或多种 C2~C40 的 α -烯烃或者 α - β 不饱和单体的共聚物。

典型的热塑塑料道路标志配制物包括:有机粘结剂(例如 17 重量%的树脂和 3 重量%的油)和无机物部分(例如 40 重量%的沙子、20 重量%玻璃珠、15 重量%碳酸钙和 5 重量%二氧化钛)。在共混物中使用树脂或油构成有机粘结剂的情况下,可加入 0.1~4 重量%范围聚合物类添加剂。

实施例

Brookfield 粘度:按照 ASTM D 3236 于 150℃ 和 190℃ 测定。

酸值:按照 ASTM D-1836 测定。

T-剥离:按照 ASTM D-1876-72(2×25 厘米测试样品并以 2 英寸/分钟(5.08 厘米/分钟)机头速度测定

SAFT(剪切粘合力失效温度):通过将 25 毫米宽涂层聚乙烯带以 12.5 毫米×25 毫米的接触面积经层压粘合到不锈钢上,将样品悬挂在保持 25℃ 的烘箱中并从该带下端悬挂 500 克的重量。以 0.4℃/分钟升高温度并测定粘结失效的温度。SAFT 为三个试验样品的平均值(℃)。

挠曲试验:按照 ASTM D-790 进行。制备该混合物的样品(100×30×3 毫米)。温度间隔 5℃ 从-20℃ 变化到 25℃。在每一温度,记录到 0.5% 应变。

软化点:按照 ASTM E-28 中的步骤进行测定。同样地,测定道路标志线表面硬度时所用的软化点也按照 ASTM E-28 中的步骤进行测定。

混合物的黄度(YI)白度(WI)和反射率(Y):用 Hunterlab 色度仪测定。在 Hunterlab 色度仪(D65 标准光源)上测定 CIE(光源)的 X、Y 和 Z 坐标,几何学参数:45°/90°。黄度和白度指数得自下式:

1. 白度指数(ASTM E313): $WI_{313} = (3.4 \times Z_{CIE}) - (3 \times Y_{CIE})$ 。WI 越高,样品越白。典型和可接受的 WI 值为 30 或更高。用于道路标志,需要高 WI。

2. 黄度指数(ASTM D 1925): $YI_{D1925} = (128 \times X_{CIE} - 106 \times Z_{CIE}) / Y_{CIE}$ 。YI 的值越高,样品越黄。典型可接受的值为 15 或更少。样品两侧都进行测定和记录。用于道路标志,需要低 YI。

分子量(Mw 和 Mn):用凝胶渗透色谱法测定,除非有不同的注释,使用装备了内置微分折射指数检测器(供在线检测用)的 Waters 150C。串接 3 只 Polymer Labs. Inc. (PL) 色谱柱(Mixed-D, 颗粒尺寸 5 毫米, 300×7.5 毫米)。溶剂为四氢呋喃(工业级),所用为流速 1 毫升/分钟,并且注射器、色谱柱和检测器的操作温度保持恒温 40℃。样品以四氢呋喃中 0.5%重量/体积的基础浓度制备并加入 0.06%重量/体积的硫作为流量对照基准。样品的注射体积为 150 微升。通过聚苯乙烯标样建立起校正曲线,但用已准确了解其分子量和组成的一系列乙烯丁烯共聚物标样将它转变成乙烯/丁烯等价分子量。用 Waters 公司提供的 Expert Ease™软件进行数值分析。

实施例 1

按照以下步骤制造 Mn 为 2677 克/摩尔的、大约 64 重量%乙烯和大约 36 重量%丁烯的共聚物(EB-1):

将含 30.6 重量%丁烯、41.5 重量%乙烯和 27.9 重量%异丁烷的进料流喂入沸腾的搅拌式反应器。以铈:铝比为 500:1 向反应器中加入二氯·二甲基甲硅烷基双四氢茛基合铈和甲基铝氧烷助催化剂。催化剂的浓度保持在 0.0000034 克摩尔/升。反应温度为 185°F(85℃),停留时间为 62 分钟且搅拌速率为 190 rpm。

按照以下步骤将以上制造的乙烯-丁烯共聚物 EB-1 与马来酸酐共聚:两只 2 升的烧瓶装入 250 克 EB-1。每只烧瓶配备气动搅拌器、

氮气喷雾、温度计和冷凝器。向每只烧瓶中加入 833 毫升甲苯，并且搅拌该混合物直至 EB-1 溶解。用氮气喷扫该溶液以除去氧。在把烧瓶加热到 95℃ 的同时，进行连续氮喷扫，并向每一溶液中加入 52.3 克马来酸酐。达 95℃ 后 1 小时。去掉喷扫并以氮气保护代替。然后向各溶液中加入 20.9 克过氧化苯甲酰，其在 95℃ 下保温 16 小时。然后混合这些溶液，冷却到室温并通过添加过量的丙酮将该聚合物沉淀。接着，用丙酮洗涤该产物，空气干燥 7 天，然后在真空炉中干燥 96 小时，在 60℃ 16 小时。该共聚物 EB-1 的 Mn 为 2677。

产物 (EBMA-1) 的酸值为 46.5 毫克 KOH/克样品并且 150℃ 时的 Brookfield 粘度为 18500 mPas 而 190℃ 时为 1820 mPas。

实施例 2

制备实施例 1 所制 EBMA-1 的 15 重量%甲苯溶液，以获得铝片材 (25 厘米×10 厘米) 上 40 微米厚的涂层。在干燥 (室温中 10 分钟，60℃ 的通风炉中 10 分钟并再在室温中 5 分钟) 和测定涂层重量之后，以 113psi (779 kPa) 的压力在 250 厘米² 面积上于 100℃ 压制有涂层的铝片材 10、30 或 60 分钟。然后进行 SAFT 和 T-剥离测定。涂层重量为 40 克/米²。数据记录于表 I。

表 I

样品号	A	B	C
固化条件*	10 分钟	30 分钟	60 分钟
T-剥离 Al/Al (N/cm)	0.62	0.72	0.91
SAFT (°C) 1"×0.5"/0.5kg	82	83	85

* (113 psi/779 kPa/100℃)

实施例 3

制备实施例 1 所制 EBMA-1 的 15 重量%甲苯溶液，以获得铝片材 (25 厘米×10 厘米) 上 40 微米厚的涂层。除样品 I 的涂层重量为 12 克/米² 之外，其余涂层的重量为 40 克/米²。然后在 EBMA-1 为涂层的铝片材上涂布 (叠加的) 40 重量%胺的甲苯溶液。在干燥 (室温中 10 分钟，60℃ 的通风炉中 10 分钟并再在室温中 5 分钟) 和测定涂层重

量之后，以第二层干净铝片材覆盖该有涂层的铝片材并于 100、130 或 150℃ 压制。所涂胺的量超过 EBMA (0.14 克/克 EBMA 聚合物，或按摩尔/摩尔计)。所用的胺为 Hüls 产的 VESTAMIN, 3-氨基乙基-3,5,5-三甲基环己胺(-异佛尔酮二胺)。进行 SAFT 和 T-剥离测试。数据列于表 II。

表 II

样品号	D	E	F	G	H	I
克 Vestamin/克 EBMA	无	0.21-0.23	0.28-0.24	0.17	0.49	0.51
温度(℃)	100	100	130	130	130	150
T-剥离, N/cm (Al/Al)	0.72	5	5.5	-	-	0.95
SAFT, ℃	83	120	120	120	58	-

样品 H 中，胺作为界面增塑剂出现。样品 I 中，得到 12 克/米² 的低涂层重量。

未测到向铝板上单独涂布 Vestamin 溶液时的剥离粘合力。

在剥离和剪切试验中，使 EBMA-1 交联，获得了出色的粘合性能效果。但添加太多的交联剂将对这些结果产生相反的影响。

实施例 4

将乙烯丁烯大分子单体与马来酸酐共聚的 3 种共聚物混入道路标志配制物中并进行测试。数据如下：

Escorez 1102 RM (重量%)	17.0	15.0	15.0	15.0
油(重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0
沙子(重量%)	40.0	40.0	40.0	40.0
玻璃珠(重量%)	20.0	20.0	20.0	20.0
CaCO ₃ (重量%)	15.0	15.0	15.0	15.0
TiO ₂ (重量%)	5.0	5.0	5.0	5.0
共聚物 P-42-23(重量%)		2.0		
共聚物 P-42-19(重量%)			2.0	
共聚物 P-42-31(重量%)				2.0
Zahn 粘度, 200℃(秒)	23	19	30	>210
软化点(℃)	86	73	74	80
反射比	83/81	80/85	82/85	79/79
白度指数	52/50	29/55	38/56	32/39
黄度指数	11/11	19/11	16/10	18/15
挠曲试验				
0℃		脆	脆	
5℃		好	好	脆
10℃		好	好	好
15℃	脆			好
20℃	好			

按照和 EB-1 相同的步骤制造 P42-23、P42-19 和 P42-31，但单体的比例不同。均为乙烯丁烯共聚物。

P42-23 的乙烯含量为 40.7 重量%并且数均分子量为 1960 克/摩尔。P42-19 的乙烯含量为 41.8 重量%并且数均分子量为 4030 克/摩尔。P42-31 的乙烯含量为 64.3 重量%并且数均分子量为 2677 克/摩尔。

通过在此引用，将在此述及的包括任何优先权文献和/或试验步

骤的全部文献合并。正如前面的概述和具体实施方案所显示的那样，虽然已对本发明的形式作了举例说明和描述，但是在不背离本发明精神和范围的情况下，可作出各种改变。因此，并不想使本发明由此受到限制。