



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965004 B

(45) 授权公告日 2011.06.22

(21) 申请号 200580018209.X

(22) 申请日 2005.04.13

(30) 优先权数据

10/825,349 2004.04.15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/012714 2005.04.13

(87) PCT申请的公布数据

W02005/105868 EN 2005.11.10

(73) 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 R·艾伯哈里 C·L·西姆斯

谢敏辅 P·布兰特 江培军

D·R·约翰斯拉德

(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 11038

代理人 宁家成

(51) Int. Cl.

C08F 210/06 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 0236651 A1, 2002.05.10, 全文.

CN 1313884 A, 2001.09.19, 全文.

CN 1433451 A, 2003.07.30, 全文.

审查员 曹敏芳

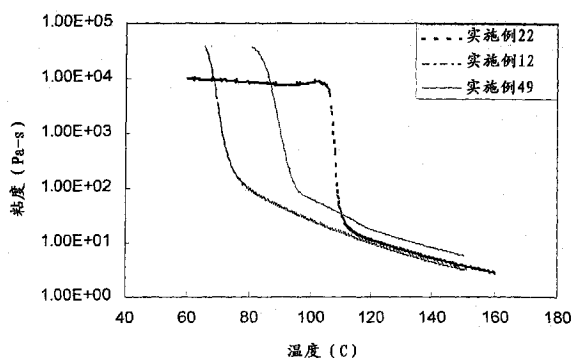
权利要求书 5 页 说明书 25 页 附图 1 页

(54) 发明名称

官能化的烯烃聚合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包含官能化的C3至C40烯烃聚合物的组合物,所述C3至C40烯烃聚合物包含至少50mol%的一种或多种C3至C40烯烃,并且其中所述烯烃聚合物具在官能化之前有:a)在牛皮纸上1N或更大的点T-剥离;b)10000至100000的M_w;和c)当所述聚合物具有10000至60000的M_w时在聚合物的M_z测量的0.98或更小的支化指数(g'),或者当所述聚合物具有10000至100000的M_w时在所述聚合物的M_z测量的0.95或更小的支化指数(g');且其中所述C3至C40烯烃聚合物包含至少0.001wt%的官能团,优选马来酸酐。本发明还涉及这种官能化的聚合物与包括非官能化的上述C3至C40烯烃聚合物在内的其它聚合物的其混物。



1. 一种包含烯烃聚合物的组合物,所述烯烃聚合物包含至少 50mol% 的丙烯,其中所述烯烃聚合物在官能化之前是丙烯均聚物或丙烯与最高 5 摩尔% 乙烯的共聚物,并且其中所述烯烃聚合物具有:

a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离;

b) 10000 至 100000 的 M_w ; 和

c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时在聚合物的 M_z 测量的 0.98 或更小的支化指数 g' , 或者当所述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时在所述聚合物的 M_z 测量的 0.95 或更小的支化指数 g' ; 且其中所述烯烃聚合物包含至少 0.001wt% 的官能团,所述官能团是用如下物质对所述烯烃聚合物进行官能化引入的: 不饱和羧酸, 不饱和羧酸的酯, 酸酐, 二酯, 不饱和羧酸的盐, 不饱和酰胺, 不饱和酰亚胺, 芳族乙烯基化合物, 可水解的不饱和硅烷化合物, 不饱和卤化烃, 或它们的组合。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有:

a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离;

b) 0.98 或更小的在聚合物的 M_z 测量的支化指数 g' ,

c) 10000 至 60000 的 M_w ; 和

d) 1 至 50J/g 的熔化热。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有:

a) 1 至 30 的全同立构长度,

b) 大于 20% 的 r 二单元组百分比, 和

c) 1 至 70J/g 的熔化热。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 7000mPa · s 或更小的在 190°C 下的熔体粘度。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 5000mPa · s 或更小的在 190°C 下的熔体粘度。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 250 至 6000mPa · s 的在 190°C 下的熔体粘度。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 500 至 3000mPa · s 的在 190°C 下的熔体粘度。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 0°C 或更小的 T_g 。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 -10°C 或更小的 T_g 。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 10000 至 75000 的 M_w , 和 0.6 或更小的支化指数。

11. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 10000 至 50000 的 M_w , 和 0.7 或更小的支化指数。

12. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 10000 至 30000 的 M_w , 和 0.98 或更小的支化指数。

13. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物具有 0.90 或更小的在聚合物的 M_z 测量的支化指数 g' 。

14. 权利要求 1 的组合物, 其中在官能化之前, 所述烯烃聚合物的 SEC 图为双或多峰的。

15. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有至少 50%的非晶含量。

16. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有:

a) 60 至 190℃的最高熔点;

b) 0 至 70J/g 的熔化热;和

c) 8000mPa·s 或更小的在 190℃下的熔体粘度。

17. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有:

a) -10℃或更小的 T_g;

b) 2000 至 6000mPa·s 的熔体粘度;

c) 至少 5 的分子量分布;和

d) 双峰或多峰的聚合物 SEC 图。

18. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有至少 5%的结晶度。

19. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有 20wt%或更多的己烷室温可溶性级分和 50wt%或更少的索格利特庚烷不溶物。

20. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物包含小于 3.0 摩尔%的乙烯。

21. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物包含小于 1.0 摩尔%的乙烯。

22. 权利要求 1 的组合物,其还包含官能化的蜡。

23. 权利要求 1 的组合物,其还包含蜡。

24. 权利要求 1 的组合物,其还包含烃树脂。

25. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能团的存在量为所述烯烃聚合物的 0.005 至 50wt%。

26. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能团的存在量为所述烯烃聚合物的 1 至 20wt%。

27. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能基团包括马来酸和 / 或马来酸酐。

28. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有 2 至 200 的 M_w/M_n。

29. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有 15000 至 500000 的 M_w。

30. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物具有 50 至 150℃的剪切粘合失败温度。

31. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物具有 95 或更小的肖氏 A 硬度。

32. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物具有 5 秒或更小的凝固时间。

33. 权利要求 1 的组合物,其中在官能化之前,所述烯烃聚合物具有 2 至 75 的 M_w/M_n。

34. 权利要求 1 的组合物,其中所述烯烃聚合物用一种或多种如下物质官能化:马来酸酐,柠康酸酐,2-甲基马来酸酐,2-氯马来酸酐,2,3-二甲基马来酸酐,二环[2,2,1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐,4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐,丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸,衣康酸,柠康酸,中康酸,巴豆酸,双环(2.2.2)辛-5-烯-2,3-二羧酸酐,1,2,3,4,5, &g, 10-八氢萘-2,3-二羧酸酐,2-氧杂-1,3-二酮螺(4.4)壬-7-烯,双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐,马来海松酸,四氢邻苯二甲酸酐,降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐,桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐,甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐,双环庚烯二甲酸酐,甲

基双环庚烯二甲酸酐, α -甲基-双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 乙烯基三氯硅烷, 乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 单乙烯基硅烷, 单烯丙基硅烷, 氯乙烯或偏二氯乙烯。

35. 权利要求 1 的组合物, 其中所述官能团是马来酸酐。

36. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包含另一种聚合物。

37. 权利要求 36 的组合物, 其中所述另一种聚合物包括未官能化的烯烃均聚物或共聚物。

38. 权利要求 36 或 37 的组合物, 其中所述另一种聚合物包括包含与所述烯烃聚合物的官能团不同的一种或多种官能团的烯烃均聚物或共聚物, 所述另一种聚合物的官能团选自: 不饱和羧酸, 不饱和羧酸的酯, 酸酐, 二酯, 不饱和羧酸的盐, 不饱和酰胺, 不饱和酰亚胺, 芳族乙烯基化合物, 可水解的不饱和硅烷化合物, 不饱和卤化烃, 或它们的组合。

39. 权利要求 36 的组合物, 其中所述另一种聚合物包括包含不同量的相同官能团的官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物。

40. 权利要求 36 的组合物, 其中所述另一种聚合物包括包含乙烯、C4 至 C20 α 烯烃或它们的组合的 α -烯烃均聚物。

41. 权利要求 36 的组合物, 其中所述另一种聚合物选自由如下物质组成的组: 乙丙橡胶, 乙烯丙烯二烯橡胶, 苯乙烯嵌段共聚物橡胶, 丁基橡胶, 卤代丁基橡胶, 异丁烯与对烷基苯乙烯的共聚物, 异丁烯与对烷基苯乙烯的卤化共聚物, 天然橡胶, 聚异戊二烯, 丁二烯与丙烯腈的共聚物, 聚氯丁二烯, 丙烯酸烷基酯橡胶, 氯代异戊二烯橡胶, 丙烯腈氯代异戊二烯橡胶, 聚丁二烯橡胶或它们的组合。

42. 权利要求 36 的组合物, 其中所述另一种聚合物选自由下述物质组成的组: 全同立构的聚丙烯, 间规聚丙烯, 丙烯与乙烯和/或丁烯和/或己烯的无规共聚物, 聚丁烯, 密度为 0.915 至小于 0.935g/cm³ 的低密度聚乙烯, 线性低密度聚乙烯, 密度为 0.86 至小于 0.90g/cm³ 的超低密度聚乙烯, 密度为 0.90 至小于 0.915g/cm³ 的极低密度聚乙烯, 密度为 0.935 至小于 0.945g/cm³ 的中密度聚乙烯, 密度为 0.945 至 0.98g/cm³ 的高密度聚乙烯, 乙烯乙酸乙酯基酯共聚物, 乙烯丙烯酸甲酯共聚物, 丙烯酸共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚氯乙烯, 聚丁烯-1, 全同立构的聚丁烯, ABS 树脂, 聚酰胺, 聚碳酸酯, PET 树脂, 交联聚乙烯, 乙烯与乙烯醇的共聚物, 芳族单体的聚合物, 聚酯, 聚缩醛, 聚偏氟乙烯, 聚乙二醇和聚异丁烯。

43. 权利要求 36 的组合物, 其中所述另一种聚合物选自由金属茂聚乙烯或金属茂聚丙烯组成的组。

44. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包含非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物, 所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物包含至少 50mol% 的一种或多种 C3 至 C40 烯烃, 且其中所述烯烃聚合物具有:

a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离;

b) 10000 至 100000 的 M_w ; 和

c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时在聚合物的 M_z 测量的 0.98 或更小的支化指数 g' , 或者当所述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时在所述聚合物的 M_z 测量的 0.95 或更小的支化指数 g' 。

45. 权利要求 44 的组合物,其中所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物具有:

- a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离;
- b) 0.98 或更小的在聚合物的 M_z 测量的支化指数 g' ,
- c) 10000 至 60000 的 M_w ;和
- d) 1 至 50J/g 的熔化热。

46. 权利要求 44 的组合物,其中所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物是均聚丙烯或丙烯与最高 5 摩尔%乙烯的共聚物,其具有:

- a) 1 至 30 的全同立构长度,
- b) 大于 20%的 r 二单元组百分比,和
- c) 1 至 70J/g 的熔化热。

47. 权利要求 44-46 中任一项的组合物,其中所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物在 190℃下具有 5000mPa · s 或更小的熔体粘度。

48. 权利要求 44-46 中任一项的组合物,其中所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物具有至少 50%的非晶含量。

49. 权利要求 44-46 中任一项的组合物,其中所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物具有至少 5%的结晶度。

50. 权利要求 1 的组合物,还包含 0.1 至 50wt%的增粘剂,填料,抗氧化剂,辅料,粘合促进剂,油,增塑剂,块料,防粘剂,颜料,加工助剂,UV 稳定剂,中和剂,润滑剂,表面活性剂,成核剂,偶联剂,色母料, M_n 低于 5000 的聚合物,极性蜡,非极性蜡,官能化的蜡,聚丙烯蜡,聚乙烯蜡,蜡改性剂,弹性体,抗冲共聚物,酯聚合物,交联剂,或它们的组合。

51. 权利要求 1 的组合物,其中在 180℃加热老化 48 小时的所述组合物的加纳尔颜色与加热老化之前组合物的加纳尔颜色相比改变不超过 7 加纳尔单位。

52. 权利要求 1 的组合物,其中在 180℃加热老化 48 小时的所述组合物的加纳尔颜色与加热老化之前组合物的加纳尔颜色相比改变不超过 4 加纳尔单位。

53. 权利要求 1 的组合物,其中在所述组合物中存在的游离酸基团的量小于 1000ppm,基于所存在的官能化的烯烃聚合物的总量计。

54. 权利要求 1 的组合物,其基本上不含亚磷酸酯。

55. 权利要求 1 的组合物,其中所述包含至少 0.001wt%官能团的烯烃聚合物已用有机溶剂、水溶液、酸性溶液、碱性溶液或它们的组合洗涤。

56. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能团包括马来酸酐,且至少一部分所述包含至少 0.001wt%官能团的烯烃聚合物已用碱性溶液洗涤。

57. 权利要求 56 的组合物,其中在用碱性溶液洗涤后所述聚合物的酸值与洗涤之前所述聚合物的酸值的差小于 10%。

58. 权利要求 56 或 57 的组合物,其中与已通过 180℃下加热 30 分钟对组合物进行脱挥发分处理后以基本上相同方式测量的组合物红外光谱中的相同峰相比,在组合物红外光谱中测量的可归于游离酸组分的一个或多个峰的峰高度的减少小于 20%。

59. 制备权利要求 1 的组合物的方法,包括以下步骤:

- 1) 将单体、任选的溶剂、催化剂和活化剂在反应器系统中混合;
- 2) 从所述反应器系统中取出烯烃聚合物溶液,其中所述聚合物包含至少 50mol%的丙

烯,并具有

- a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离 ;
- b) 10000 至 100000 的 M_w ;和
- c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时 0.98 或更小的在聚合物的 M_z 测量的支化指数 g' ,或当所述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时 0.95 或更小的在聚合物的 M_z 测量的支化指数 g' ;
- 3) 如果存在溶剂,从所述烯烃聚合物溶液中除去至少 10% 的溶剂 ;
- 4) 猝灭反应 ;
- 5) 使所述烯烃聚合物溶液脱挥发分以形成熔融的烯烃聚合物 ;
- 6) 将至少一部分所述熔融的烯烃聚合物与官能团引入物质在自由基引发剂存在下、在一定温度下混合足以产生熔融的官能化的烯烃聚合物的一段时间,所述官能团引入物质是 :不饱和羧酸,不饱和羧酸的酯,酸酐,二酯,不饱和羧酸的盐,不饱和酰胺,不饱和酰亚胺,芳族乙烯基化合物,可水解的不饱和硅烷化合物,不饱和卤化烃,或它们的组合 ;
- 7) 将所述熔融的官能化的聚合物、烯烃聚合物和任选的一种或多种添加剂在混合机中结合并混合,以产生一种组合物 ;
- 8) 从所述混合机中移出所述组合物 ;和
- 9) 将所述组合物造粒或转鼓加工。
60. 包含权利要求 1-58 中任一项的组合物的表面底漆。
61. 包含权利要求 1-58 中任一项的组合物的粘结层。
62. 包含权利要求 1-58 中任一项的组合物的粘合促进剂。
63. 包含权利要求 1-58 中任一项的组合物的热熔性粘合剂。
64. 包含权利要求 1-58 中任一项的组合物的增容剂。

官能化的烯烃聚合物

发明领域

[0001] 本发明涉及包含官能化的 C3-C40 烯烃聚合物的组合物。本发明还涉及官能化的烯烃聚合物以及生产和使用官能化的烯烃聚合物的方法,包括作为粘合剂、粘结层、底漆、增容剂等的应用。

[0002] 发明背景

[0003] 由于其化学惰性、具有低密度和低的成本,烯烃基聚合物广泛应用于各种用途。这些用途包括粘合剂、粘结层、薄膜、纤维和它们的组合。

[0004] 烯烃基聚合物可以被制成各种薄膜,所述薄膜可以被层压到各种基材上、涂覆在各种基材上或与各种基材共挤出。所述薄膜和基材可以与其它材料结合,从而形成具有多个层的结构,所述各层具有特定的目的。例如包装层压制品可以包括多个层,如结构刚性的纸或纸板芯层、不透液体的外层、诸如铝箔中间层之类的氧气阻挡层和 / 或根据应用需要的其它层。

[0005] 为提供有效的粘合,对大多数应用来说重要的是实现所述层之间的良好粘合强度或紧密完整性。然而,相对非极性的烯烃基聚合物通常不能良好地粘合到极性更大的基材上。

[0006] 另外,粘合剂的凝固时间可能需要在与预定的最终用途相一致的范围内。但实现粘合剂凝固时间的调整可能以牺牲粘合剂其它性能为代价。例如,引入各种形式的蜡(如聚乙烯蜡)可以降低粘合剂的凝固时间,但引入蜡也可能降低或破坏粘合剂的性能,尤其是温度范围和 / 或粘合到特定基材特别是极性基材上的性能。

[0007] 粘合剂通常不是热稳定的,特别是就当在其熔点或熔点以上加热粘合剂时在一段时间内的颜色而言。与热降解有关的稳定性问题,包括在提高的温度下与粘接强度和有色体形成有关的那些问题,可能使各种各样的粘合剂不适用于许多种最终用途。

[0008] 因此仍然需要一种能与极性和非极性基材都紧密粘结的粘合剂,优选在特定凝固时间及各种温度条件下且在侵蚀性产物存在下具有优异的粘接强度持久性、并且在提高的温度下热稳定的粘合剂。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及一种包含官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物的组合物,所述聚合物包含至少 50mol% 的一种或多种 C3 至 C40 烯烃并具有 :a) 在牛皮纸上 1N(牛顿)或更大的点 T-剥离(Dot T-Peel);b) 10000 至 100000 的 M_w ;和 c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时在聚合物的 M_z 测量的 0.98 或更小的支化指数(g'),或当所述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时在所述聚合物的 M_z 测量的 0.95 或更小的支化指数(g')。本发明还涉及与其它聚合物混合的这种官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物。在一个优选的实施方案中,所述官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物与相同或不同的非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物混合,所述非官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物包含至少 50mol% 的一种或多种 C3 至 C40 烯烃且具有 :a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T-剥离;b) 10000 至 100000 的 M_w ;和 c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时在聚合物的 M_z 测量的 0.98 或更小的支化指数(g'),或当所

述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时在所述聚合物的 M_z 测量的 0.95 或更小的支化指数 (g')。

[0011] “官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物”是指所述 C3 至 C40 烯烃聚合物与官能团和任选地与催化剂、热、引发剂或自由基源接触,以导致全部或部分所述官能团引入、接枝、结合到、物理连接到和 / 或化学连接到所述 C3 至 C40 烯烃聚合物上。“官能团”是指任何含有杂原子和 / 或不饱和键的重均分子量为 1000 或更小的化合物。优选所述官能团是含有杂原子的化合物,如马来酸酐。优选的官能团包括有机酸、有机酰胺、有机胺、有机酯、有机酸酐、有机醇、有机酰基卤(如酰氯、酰溴等)、有机过氧化物等。

[0012] 为了方便,所述官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物可缩写为 F-POA,而未官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物可称为 POA。

[0013] 详细说明

[0014] 就本发明及其权利要求书而言并且为了方便提及,当提及一种聚合物包含烯烃时,在所述聚合物中存在的所述烯烃是所述烯烃的聚合的形式。

[0015] 在一个优选实施方案中,本发明涉及一种组合物,该组合物包含:

[0016] 1) 0.5 至 99wt% (优选 1 至 75wt%、更优选 1.5 至 40wt%、优选 2 至 20wt%、优选 2.5 至 10wt%) 的官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物,所述聚合物包含至少 50mol% 的一种或多种 C3 至 C40 烯烃并具有:a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离;b) 10000 至 100000 的 M_w ;和 c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时在聚合物的 M_z 测量的 0.98 或更小的支化指数 (g'),或当所述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时在所述聚合物的 M_z 测量的 0.95 或更小的支化指数 (g');

[0017] 2) 99 至 1wt% (优选 99 至 25wt%、更优选 98.5 至 60wt%、优选 98 至 80wt%、优选 97.5 至 90wt%) 的一种或多种不同于所述官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物的附加聚合物,

[0018] 以所述附加聚合物和所述官能化的 C3 至 C40 烯烃聚合物的重量计。

[0019] 在一个优选实施方案中,所述附加聚合物包含一种或多种 C3 至 C40 烯烃聚合物,所述聚合物包含至少 50mol% 的一种或多种 C3 至 C40 烯烃并具有:a) 在牛皮纸上 1N 或更大的点 T- 剥离;b) 10000 至 100000 的 M_w ;和 c) 当所述聚合物具有 10000 至 60000 的 M_w 时在聚合物的 M_z 测量的 0.98 或更小的支化指数 (g'),或当所述聚合物具有 10000 至 100000 的 M_w 时在所述聚合物的 M_z 测量的 0.95 或更小的支化指数 (g')。

[0020] 在一个优选实施方案中,本发明涉及一种混合物,其包含 F-POA 和以所述混合物重量计 1 至 90wt% 的增粘剂,优选 5 至 75wt%、更优选 10 至 60wt%、更优选 15 至 50wt% 的增粘剂,和 10 至 99wt% 的 F-POA,优选 95 至 25wt%、更优选 40 至 90wt%、更优选 85 至 50% 的 F-POA。

[0021] 在另一个优选的实施方案中,本发明涉及一种混合物,其包含 F-POA、POA 和以所述混合物重量计 1 至 90wt% 的增粘剂,优选 5 至 75wt%、更优选 10 至 60wt%、更优选 15 至 50wt% 的增粘剂,和 10 至 99wt%、优选 95 至 25wt%、更优选 40 至 90wt%、更优选 85 至 50% 的 F-POA 和 POA。

[0022] 在包含 POA 和 F-POA 的一个优选实施方案中,所述 POA 和所述 F-POA 可以包括相同的烯烃聚合物或烯烃聚合物的混合物,所述烯烃聚合物或烯烃聚合物的混合物被官能化以

变为 F-POA,其然后与 POA 混合。在另一个实施方案中, POA 的烯烃聚合物或烯烃聚合物的混合物可以不同于被官能化以变为 F-POA 的烯烃聚合物或烯烃聚合物的混合物。在又一个实施方案中, POA 的烯烃聚合物或烯烃聚合物的混合物可以与被官能化以变为 F-POA 的烯烃聚合物或烯烃聚合物的混合物完全相同。在又一个实施方案中,所述 F-POA 可以包括与在 POA 中的烯烃聚合物或烯烃聚合物混合物完全相同的烯烃聚合物或烯烃聚合物混合物的官能化类似物。优选地,所述 POA 与所述 F-POA 包含完全相同的烯烃聚合物,所述 F-POA 用马来酸酐官能化。

[0023] C3 至 C40 烯烃聚合物 (POA)

[0024] 适用于本发明的优选的 C3 至 C40 烯烃聚合物 (也称为“POA”或“POA 聚合物”是在 2003 年 10 月 15 日申请的 USSN 10/686951 和 2003 年 10 月 15 日申请的 USSN 10/687508 中描述的那些,所述文献通过引用结合在这里。特别地, USSN 10/686951 的 23 至 91 页和 USSN 10/687508 的 22 至 168 页提供了关于如何制备适用于本发明的 C3 至 C40 烯烃聚合物的具体指导。一般地,优选的 POA 包括利用两种或更多种催化剂 (通常是金属茂催化剂) 制备的聚丙烯,其中一种催化剂被选择为能够在所采用的聚合条件下生产基本上无规立构的聚丙烯 (aPP),另外的金属茂催化剂被选择为能够在所采用的聚合条件下生产全同立构的聚丙烯 (iPP)。优选地,在所采用的聚合条件下,在反应器共混物内可以发生 aPP 和 iPP 聚合物链的结合,使得一定数量的在 POA 聚合物中存在的非晶态聚丙烯接枝到全同立构的聚丙烯上,这里表示为 (aPP-g-iPP),和 / 或使得一定数量的在 POA 聚合物中存在的的全同立构聚丙烯接枝到非晶态聚丙烯上,这里表示为 (iPP-g-aPP)。

[0025] 适用于本发明的优选的 POA 包括包含一种或多种 C3 至 C40 烯烃和少于 50 摩尔 % 乙烯的烯烃聚合物,所述 C3 至 C40 烯烃优选为丙烯,所述聚合物具有:

[0026] a) 在 1N 和 10000N 之间的点 T- 剥离 ;和

[0027] b) 2 至 200 的 M_z/M_n ;和 / 或

[0028] c) 按照下表 1 的数值为 X 的 M_w 和数值为 Y 的 g' (在所述聚合物的 M_z 测量):

[0029] 表 1

[0030]

X (M_w)	Y (g')
100000 或更小、优选 80000 或更小、优选 70000 或更小、更优选 60000 或更小、更优选 50000 或更小、更优选 40000 或更小、更优选 30000 或更小、更优选 20000 或更小、更优选 10000 或更小。在某些实施方案中, X 还至少为 7000,更优选至少为 10000,更优选至少为 15000。	0.9 或更小,优选 0.7 或更小;优选在 0.5-0.9 之间。
75000 或更小、优选 70000 或更小、更优选 60000 或更小、更优选 50000 或更小、更优选 40000 或更小、更优选 30000 或更小、更优选 20000 或更小、更优选 10000 或更小。在某些实施方案中, A 还至少为 1000, 优选至少为 2000,更优选至少为 3000,更优选至少为 4000,更优选至少为 5000,更优选至少为 7000,更优选至少为 10000,更优选至少为 15000。	0.92 或更小,优选 0.6 或更小;优选在 0.5-0.6 之间

50000 或更小,更优选 40000 或更小,更优选 30000 或更小,更优选 20000 或更小,更优选 10000 或更小。在某些实施方案中, A 还至少为 1000, 优选至少为 2000, 更优选至少为 3000, 更优选至少为 4000, 更优选至少为 5000, 更优选至少为 7000, 更优选至少为 10000, 更优选至少为 15000。	0.95 或更小, 优选 0.7 或更小; 优选在 0.5-0.7 之间
30000 或更小, 优选 25000 或更小, 更优选 20000 或更小, 更优选 15000 或更小, 更优选 10000 或更小。在某些实施方案中, A 还至少为 1000, 优选至少为 2000, 更优选至少为 3000, 更优选至少为 4000, 更优选至少为 5000, 更优选至少为 7000, 更优选至少为 10000, 更优选至少为 15000。	0.98 或更小, 优选在 0.7-0.98 之间

[0031] 适用于本发明的优选的 POA 包括包含一种或多种 C3 至 C40 烯烃和少于 50 摩尔% 乙烯的烯烃聚合物, 所述 C3 至 C40 烯烃优选为丙烯, 所述聚合物具有:

[0032] a) 在 1N 和 10000N 之间的点 T- 剥离; 和

[0033] b) 2 至 200 的 M_z/M_n ; 和

[0034] c) 15000 至 100000 的 M_w ; 和

[0035] d) 小于 $(10^{-12}M_w^2 - 10^{-6}M_w + 1.0178)$ 的 g' 。

[0036] 在一个实施方案中, 当在所述聚合物的 M_z 测量时, 所述 g' 可以为 0.9 或更小, 0.8 或更小, 0.7 或更小, 0.6 或更小, 0.5 或更小。

[0037] 在另一个实施方案中, 所述 POA 可以具有在 40 和 250°C 之间、或在 60 和 190°C 之间、或在 60 和 150°C 之间、或在 80 和 130°C 之间的最高熔点 (T_m)。在某些实施方案中, 所述最高熔点在 60 和 160°C 之间。在其它实施方案中, 所述最高熔点在 124 和 140°C 之间。在其它实施方案中, 所述最高熔点在 40 和 130°C 之间。

[0038] 在另一个实施方案中, 所述 POA 可以具有 190°C 下 90000mPa·s 或更小, 或 80000 或更小, 或 70000 或更小, 或 60000 或更小, 或 50000 或更小, 或 40000 或更小, 或 30000 或更小, 或 20000 或更小, 或 10000 或更小, 或 8000 或更小, 或 5000 或更小, 或 4000 或更小, 或 3000 或更小, 或 1500 或更小, 或在 250 和 6000mPa·s 之间, 或在 500 和 5500mPa·s 之间, 或在 500 和 3000mPa·s 之间, 或在 500 和 1500mPa·s 之间的粘度 (也称为 Brookfield 粘度或熔体粘度) (在 190°C 下按照 ASTM D3236 测量), 和 / 或 160°C 下 8000Pa·s 或更小, 或 7000 或更小, 或 6000 或更小, 或 5000 或更小, 或 4000 或更小, 或 3000 或更小, 或 1500 或更小, 或在 250 和 6000mPa·s 之间, 或在 500 和 5500mPa·s 之间, 或在 500 和 3000mPa·s 之间, 或在 500 和 1500mPa·s 之间的粘度 (在 160°C 下按照 ASTM D3236 测量)。在其它实施方案中, 根据用途, 所述粘度在 190°C 下为 200000mPa·s 或更小。在其它实施方案中, 根据用途, 所述烯烃聚合物可以具有约 50000mPa·s 或更小的粘度。

[0039] 在另一个实施方案中, 所述 POA 还可以具有 70J/g 或更小, 或 60J/g 或更小, 或 50J/g 或更小, 或 40J/g 或更小, 或 30J/g 或更小, 或 20J/g 或更小并且大于零, 或大于 1J/g, 或大于 10J/g 的熔化热, 或在 20 和 50J/g 之间的熔化热。

[0040] 在另一个实施方案中, 所述 POA 还可以具有 95 或更小, 或 70 或更小, 或 60 或更小, 或 50 或更小, 或 40 或更小, 或 30 或更小, 或 20 或更小的肖氏 A 硬度 (通过 ASTM 2240 来

测量)。在其它实施方案中,所述肖氏 A 硬度可以为 5 或更大,或 10 或更大,或 15 或更大。在某些应用如包装中,所述肖氏 A 硬度优选为约 60-70。

[0041] 在又一个实施方案中,所述 POA 可以具有 2 至 200,优选 2 至 150,优选 10 至 100 的 M_z/M_n 。

[0042] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 200℃或更小,或 40℃至 150℃,或 60℃至 130℃,或 65℃至 110℃,或 70℃至 80℃的剪切粘合失败温度 (Shear Adhesion Fail Temperature) (SAFT,通过 ASTM 4498-00 来测量)。在某些实施方案中,130℃至 140℃的 SAFT 可能是优选的。

[0043] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 1 牛顿至 10000 牛顿,或 3 至 4000 牛顿,或 5 至 3000 牛顿,或 10 至 2000 牛顿,或 15 至 1000 牛顿的点 T- 剥离。在这里使用时,点 T- 剥离按照 ASTM D 1876 来确定,不同的是,通过用一点粘合剂将两个 1 英寸乘 3 英寸 (2.54×7.62cm) 的牛皮纸基材切割物结合在一起来制备试样,所述粘合剂的体积为当在 500 克重物压迫时占据约 1 平方英寸的面积 (1 英寸 = 2.54cm)。一旦制备试样后,通过记录所施加的损伤破坏力的装置在平行测试中将所有的试样拉开 (以每分钟 2 英寸的速率)。记录所测试的各试样所达到最大力并取平均值,从而产生报告为点 T- 剥离的平均最大力。

[0044] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有数天至约 0.1 秒或更小,或 60 秒或更小,或 30 秒或更小,或 20 秒或更小,或 15 秒或更小,或 10 秒或更小,或 5 秒或更小,或 4 秒或更小,或 3 秒或更小,或 2 秒或更小,或 1 秒或更小的凝固时间。

[0045] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 2 至 75,或 4 至 60,或 5 至 50,或 6 至 20 的 M_w/M_n 。

[0046] 在又一个实施方案中,所述 POA 可以具有 1000000 或更小,优选 15000 至 1000000,或 20000 至 800000,或 25000 至 350000 的 M_z 。

[0047] 在另一个实施方案中,所述 POA 还可以具有 20 至 1000%,或者 50 至 1000%,优选 80 至 200%的断裂应变 (按 ASTM D-1708 在 25℃下测量)。在一些其它实施方案中,所述断裂应变为 100 至 500%。

[0048] 在另一个实施方案中,所述 POA 具有 0.5MPa 或更大,或者 0.75MPa 或更大,或者 1.0MPa 或更大,或者 1.5MPa 或更大,或者 2.0MPa 或更大,或者 2.5MPa 或更大,或者 3.0MPa 或更大,或者 3.5MPa 或更大的断裂拉伸强度 (在 25℃下通过 ASTM D-1708 测量)。

[0049] 在另一个实施方案中,所述 POA 还具有 20℃至 110℃的结晶点 (T_c)。在一些实施方案中,所述 T_c 为 70℃至 100℃。在其它实施方案中,所述 T_c 为 30℃至 80℃。在其它实施方案中,所述 T_c 为 20℃至 50℃。

[0050] 在某些实施方案中,在如图 1 中所示的复数粘度对温度曲线 (通过在 10rad/s 的频率下操作的 ARES 动态力学谱仪测量,采用 20%的应变、氮气氛围和 10℃ / 分钟的冷却速率) 中,在 $T_c+10℃$ 至 $T_c+40℃$ 的温度范围内,所述 POA 可以具有 -0.1 或更小,优选 -0.15 或更小,更优选 -0.25 或更小的斜率。参见 2004 年 7 月 15 日公开的 U. S. 专利申请公开号 US 2004-0138392。这里使用时,所述斜率定义为 $\log(\text{复数粘度})$ 对温度的导数。

[0051] 在另一个实施方案中,所述 POA 具有的 T_c 低于 T_m 至少 10℃,优选低于 T_m 至少 20℃,优选低于 T_m 至少 30℃,更优选低于 T_m 至少 35℃。

[0052] 在另一个实施方案中,以上所述的一些 POA 可以具有 6.5 或更小,优选 6.0 或更

小,优选 5.5 或更小,优选 5.0 或更小,优选 4.5 或更小,优选 1 至 6.0 的熔体指数比 (I_{10}/I_2) (I_{10} 和 I_2 按照 ASTM 1238 D、2.16kg、190℃来测量)。

[0053] 在另一个实施方案中,以上所述的一些 POA 可以具有 25dg/分钟或更大,优选 50dg/分钟或更大,优选 100dg/分钟或更大,更优选 200dg/分钟或更大,更优选 500dg/分钟或更大,更优选 2000dg/分钟或更大的熔体指数(按照 ASTM 1238D、2.16kg、190℃来测量)。在另一个实施方案中,所述 POA 具有 900dg/分钟或更大的熔体指数。

[0054] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有在 DSC 曲线中 10 至 60℃宽,优选 20 至 50℃宽,优选 30 至 45℃宽的结晶范围。在其中有两个或更多个非重叠峰的 DSC 曲线中,则在 DSC 曲线中每个峰具有 10 至 60℃宽,优选 20 至 50℃宽,优选 30 至 45℃宽的结晶范围。

[0055] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有至少 2,优选至少 5,优选至少 10,更优选至少 20 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0056] 在另一个实施方案中,通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定,所述 POA 可以具有聚合物物质的单峰、双峰或多峰分子量分布。双峰或多峰是指所述 SEC 曲线具有多于一个的峰或拐点。拐点是其中曲线的二次导数在符号上发生改变(例如由负变正或相反)的点。

[0057] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 8 至 15cal/mol 的活化能。活化能使用在热效应导致粘度增加的区域上的复数粘度与温度之间的关系来计算(假定 Arrhenius 样的关系)。

[0058] 在另一个实施方案中,在本发明中利用的 POA 可以具有至少 5%的结晶度。

[0059] 在另一个实施方案中,上述 POA 还可以具有一个或多个下述性质:

[0060] a) 60 至 190℃、或约 60 至 150℃、或 80 至 130℃的最高熔点;和/或

[0061] b) 8000mPa·s 或更小;或 5000 或更小,或 4000 或更小,或 3000 或更小,或 1500 或更小,或 250 至 6000mPa·s,或 500 至 5500mPa·s,或 500 至 3000mPa·s,或 500 至 1500mPa·s 的在 190℃下的粘度(通过 ASTM D3236 在 190℃下测量),或 8000mPa·s 或更小;或 7000 或更小,或 6000 或更小,或 5000 或更小,或 4000 或更小,或 3000 或更小,或 1500 或更小,或 250 至 6000mPa·s,或 500 至 5500mPa·s,或 500 至 3000mPa·s,或 500 至 1500mPa·s 的在 160℃下的粘度(通过 ASTM D3236 在 160℃下测量);和/或

[0062] c) 70J/g 或更小,或 60J/g 或更小,或 50J/g 或更小,或 40J/g 或更小,或 30J/g 或更小,或 20J/g 或更小并且大于零,或大于 1J/g,或大于 10J/g,或 20 至 50J/g 的 H_f (熔化热);和/或

[0063] d) 90 或更小,或 80 或更小,或 70 或更小,或 60 或更小,或 50 或更小,或 40 或更小的肖氏 A 硬度(通过 ASTM 2240 来测量);和/或

[0064] e) 40 至 150℃,或 60 至 130℃,或 65 至 110℃,或 70-80℃的剪切粘合失败温度(SAFT,通过 ASTM 4498-00 来测量);和/或

[0065] f) 1 牛顿至 10000 牛顿,或 3 牛顿至 4000 牛顿,或 5 至 3000 牛顿,或 10 至 2000 牛顿,或 15 至 1000 牛顿的点 T-剥离;和/或

[0066] g) 数天至 0.1 秒,或 60 秒或更小,或 30 秒或更小,或 20 秒或更小,或 15 秒或更小,或 10 秒或更小,或 5 秒或更小,或 4 秒或更小,或 3 秒或更小,或 2 秒或更小,或 1 秒或更小的凝固时间;和/或

[0067] h) 1 至 75,或 2 至 60,或 2 至 50,或 3 至 20 的 M_w/M_n ;和/或

[0068] i) 1000000 或更小, 优选 15000 至 500000, 或 20000 至 400000, 或 25000 至 350000 的 M_z 。

[0069] 有用的特征组合包括 POA 具有 1 牛顿至 10000 牛顿, 或 3 至 4000 牛顿, 或 5 至 3000 牛顿, 或 10 至 2000 牛顿, 或 15 至 1000 牛顿的点 T- 剥离, 和:

[0070] 1. 30000 或更小的 M_w , 60 至 190°C 的最高熔点, 1 至 70 J/g 的熔化热, 在所述聚合物的 M_z 测量的 0.90 或更小的支化指数 (g'); 和 8000 mPa · s 或更小的在 190°C 下的熔体粘度; 或

[0071] 2. 20000 至 500000 的 M_z , 和 60 至 150°C 的 SAFT; 或

[0072] 3. 2-200 的 M_z/M_n , 和 2s 或更小的凝固时间; 或

[0073] 4. 20 至 50 J/g 的 H_f (熔化热), 20000-500000 的 M_z , 和 50 或更小的肖氏硬度; 或

[0074] 5. 1 至 50 的 M_w/M_n , 5000 mPa · s 或更小的在 190°C 下的粘度; 或

[0075] 6. 50000 或更小的 M_w , 60 至 190°C 的最高熔点, 2 至 70 J/g 的熔化热, 在所述聚合物的 M_z 测量的 0.70 或更小的支化指数 (g'), 和 8000 mPa · s 或更小的在 190°C 下的熔体粘度。

[0076] 在一个优选实施方案中, 所述 POA 包括非晶态、晶态和支链嵌段分子结构。

[0077] 在一个优选实施方案中, 所述 POA 包含至少 50wt% 的丙烯, 优选至少 60% 的丙烯, 或者至少 70% 的丙烯, 或者至少 80% 的丙烯。在另一个实施方案中, 所述 POA 包含丙烯和 15 摩尔% 或更少的乙烯, 优选 10 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 9 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 8 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 7 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 6 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 5 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 4 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 3 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 2 摩尔% 或更少的乙烯, 更优选 1 摩尔% 或更少的乙烯。

[0078] 在另一个实施方案中, 所述 POA 包含少于 5 摩尔% 的乙烯, 优选少于 4.5 摩尔% 的乙烯, 优选少于 4.0 摩尔% 的乙烯, 或者少于 3.5 摩尔% 的乙烯, 或者少于 3.0 摩尔% 的乙烯, 或者少于 2.5 摩尔% 的乙烯, 或者少于 2.0 摩尔% 的乙烯, 或者少于 1.5 摩尔% 的乙烯, 或者少于 1.0 摩尔% 的乙烯, 或者少于 0.5 摩尔% 的乙烯, 或者少于 0.25 摩尔% 的乙烯, 或者 0 摩尔% 的乙烯。

[0079] 在另一个实施方案中, 所述 POA 具有 5°C 或更低, 优选 0°C 或更低, 优选 -5°C 或更低, 或者 -5°C 至 -40°C, 或者 -5°C 至 -15°C 的通过 ASTM E 1356 测量的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0080] 在另一个实施方案中, 所述 POA 具有 40% 或更小, 或者 30% 或更小, 或者 20% 或更小, 或者 10% 至 30% 的结晶度。百分结晶度含量按照 ASTM D 3417-99 使用采用差示扫描量热法测量确定的熔化热来计算。在另一个实施方案中, 这里所述的 POA 具有 5 至 40%, 或者 10 至 30% 的百分结晶度。

[0081] 在另一个实施方案中, 所述 POA 具有至少 50%, 或者至少 60%, 或者至少 70%, 或者 50 至 99% 的非晶含量。百分非晶含量通过从 100 减去百分结晶度来确定。

[0082] 在另一个实施方案中, 所述 POA 可以具有至少 1.5, 优选至少 2, 优选至少 5, 优选至少 10, 或者至少 20 的分子量分布 (M_w/M_n)。在其它实施方案中, M_w/M_n 为 20 或更少, 10 或更小, 甚至 5 或更小。分子量分布一般取决于所使用的催化剂和工艺条件如温度、单体浓度、催化剂比 (如果使用多种催化剂) 及存在或不存在氢。氢的用量可以高达 2wt%, 但优

选用量为 50 至 500ppm。

[0083] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以被发现具有以大于 2wt%,优选大于 20wt% 的量存在的至少两个分子量级分,各以通过凝胶渗透色谱法测量的聚合物的重量计。通过观察到两个分离的分子量群体,可以在 GPC 曲线中辨别出所述级分。一个实例是 GPC 曲线显示了在 20000Mw 的峰和在 50000Mw 的另一个峰,其中在第一个峰下的面积代表超过 2wt% 的聚合物和在第二个峰下的面积代表超过 2wt% 的聚合物。

[0084] 在另一个实施方案中,本发明的 POA 可以具有 20wt% 或更多(以起始聚合物重量计)的己烷室温可溶性级分,和 70wt% 或更少、优选 50wt% 或更少的索格利特沸腾庚烷不溶物,以所述聚合物的重量计。索格利特庚烷不溶物是指当对一种样品使用连续溶剂萃取技术进行分级时所获得的级分之一。所述分级分两步骤来进行:一个步骤涉及室温溶剂萃取,另一个步骤涉及索格利特萃取。在室温溶剂萃取中,将约 1 克聚合物溶解于 50ml 溶剂(如己烷)中,以分离出非晶或很低分子量的聚合物物质。将所述混合物在室温下搅拌约 12 小时。使用减压过滤将可溶性级分与不溶性物质分离。所述不溶性物质然后经历索格利特萃取步骤。这涉及根据它们在具有刚高于室温到 110°C 的沸点的各种溶剂中的溶解度来分离聚合物级分。来自室温溶剂萃取的不溶性物质首先用如己烷和庚烷的溶剂萃取过夜(索格利特);通过蒸发溶剂来回收被萃取的物质并称重残余物。然后用具有更高沸腾温度的溶剂如庚烷来萃取不溶性的样品,并在蒸发溶剂后对其称重。将得自最终阶段的不溶物和套筒(thimble)在通风柜(hood)中空气干燥来蒸发出大部分的溶剂,然后在氮吹扫的真空烘箱中干燥。然后计算在套筒中剩下的不溶物的量,条件是所述套筒的自重是已知的。

[0085] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 70wt% 或更少的庚烷不溶物级分,以起始聚合物重量计,且所述庚烷不溶物级分具有在所述聚合物的 M_z 测量的 0.9(优选 0.7) 或更小的支化指数 g' 。在一个优选实施方案中,所述组合物还可以具有至少 20wt% 的己烷可溶物级分,以起始聚合物的重量计。在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 70wt% 或更少的庚烷不溶物级分,以起始聚合物的重量计,且所述庚烷不溶物部分的 M_z 为 20000 至 5000000。在一个优选实施方案中,所述组合物还具有至少 20wt% 的己烷可溶物级分,以起始聚合物的重量计。

[0086] 在另一个实施方案中,所述 POA 包含丙烯和 15 摩尔%或更少的乙烯,优选 10 摩尔%或更少的乙烯,更优选 9 摩尔%或更少的乙烯,更优选 8 摩尔%或更少的乙烯,更优选 7 摩尔%或更少的乙烯,更优选 6 摩尔%或更少的乙烯,更优选 5 摩尔%或更少的乙烯,更优选 4 摩尔%或更少的乙烯,更优选 3 摩尔%或更少的乙烯,更优选 2 摩尔%或更少的乙烯,更优选 1 摩尔%或更少的乙烯。

[0087] 在另一个实施方案中,所述 POA 包含少于 5 摩尔%的乙烯,优选少于 4.5 摩尔%的乙烯,优选少于 4.0 摩尔%的乙烯,或者少于 3.5 摩尔%的乙烯,或者少于 3.0 摩尔%的乙烯,或者少于 2.5 摩尔%的乙烯,或者少于 2.0 摩尔%的乙烯,或者少于 1.5 摩尔%的乙烯,或者少于 1.0 摩尔%的乙烯,或者少于 0.5 摩尔%的乙烯,或者少于 0.25 摩尔%的乙烯,或者 0 摩尔%的乙烯。

[0088] 为了方便提及,通过一种催化剂制备的可以具有至少 10% 的结晶度的烯烃聚合物部分也可以被称为“半结晶聚合物”,由另一种催化剂制备的可以具有少于 5% 的结晶度的聚合物可以被称为“非晶聚合物”。

[0089] 在本发明的另一个实施方案中,所述 POA 可以具有特征性的三区复数粘度-温度图形,与图 1 所示相一致。复数粘度的温度依赖性使用 ARES 动态力学谱仪来测量,所述力学谱仪的操作条件是频率为 10rad/s,应变为 20%,在氮气氛下,冷却速率为 10℃/分钟。所述样品首先被熔化,然后逐渐冷却至室温,同时监测复数粘度的增加。在熔点(这是典型的聚合物加工温度)以上,复数粘度较低(I区),并随着温度的降低而逐渐上升。在 II 区,当温度下降时出现复数粘度的急速增加。第三区(III 区)是高复数粘度区,其出现在相当于应用(最终用途)温度的较低温度下。在 III 区中,复数粘度高,并随着温度的进一步降低而略有变化。这种复数粘度曲线在热熔性粘合剂应用中提供了在加工温度下的长开启时间与在较低温度下的快速凝固时间的理想组合。

[0090] 在一个优选实施方案中,所述 POA 具有少于 1mol% 的乙烯,具有至少 2mol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,优选至少 4mol%,优选至少 6mol%,更优选至少 8mol%,更优选至少 10mol%,更优选至少 12mol%,更优选至少 15mol%,更优选至少 18mol%,更优选至少 5mol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,通过下述的碳 13NMR 来测量。

[0091] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 1 至 10mol% 的乙烯,具有至少 2+Xmol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,优选至少 4+Xmol%,优选至少 6+Xmol%,更优选至少 8+Xmol%,更优选至少 10+Xmol%,更优选至少 12+Xmol%,更优选至少 15+Xmol%,更优选至少 18+Xmol%,更优选至少 20+Xmol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,其中 X 是乙烯的摩尔%, $(CH_2)_2$ 单元通过下述的碳 13NMR 来测定。

[0092] 在一个优选实施方案中,所述 POA 可以具有少于 1mol% 的乙烯,具有一种非晶组分(即,定义为结晶度少于 5% 的聚合物组合物的部分),所述非晶组分含有至少 3mol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,优选至少 4mol%,优选至少 6mol%,更优选至少 8mol%,更优选至少 10mol%,更优选至少 12mol%,更优选至少 15mol%,更优选至少 18mol%,更优选至少 20mol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,通过下述的碳 13NMR 来测量。

[0093] 在另一个实施方案中,所述 POA 可以具有 1 至 10mol% 的乙烯,具有一种非晶组分(其定义为结晶度少于 5% 的聚合物组合物的部分),所述非晶组分含有至少 3+Xmol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,优选至少 4+Xmol%,优选至少 6+Xmol%,更优选至少 8+Xmol%,更优选至少 10+Xmol%,更优选至少 12+Xmol%,更优选至少 15+Xmol%,更优选至少 18+Xmol%,更优选至少 20+Xmol% 的 $(CH_2)_2$ 单元,其中 X 是乙烯的摩尔%, $(CH_2)_2$ 单元通过下述的碳 13NMR 来测定。

[0094] 官能化的 C3-C40 烯烃聚合物(F-POA)

[0095] 上面作为 POA 描述的任何聚合物均可以被官能化并用作 F-POA。通常,将所述 POA 与自由基引发剂和接枝单体或其它官能团(如马来酸或马来酸酐)混合并加热,以使单体与 POA 反应形成 F-POA。

[0096] 如上所述,本发明包括官能化的烯烃聚合物或官能化的烯烃聚合物的混合物,这里也称为接枝的烯烃聚合物。官能化的(或接枝的)是指将各种官能团引入、接枝、结合到和/或物理或化学连接于被官能化的 POA 的聚合物主链。

[0097] 在一个实施方案中,利用官能团的自由基共聚来将官能团接枝到 POA 上,这里称为接枝共聚。

[0098] 适用的官能团的实例包括不饱和羧酸,不饱和羧酸的酯,酸酐,二酯,盐,酰胺、酰

亚胺,芳族乙烯基化合物,可水解的不饱和硅烷化合物和不饱和卤代烃。不饱和羧酸和酸衍生物的优选实例包括但非仅限于马来酸酐,柠康酸酐,2-甲基马来酸酐,2-氯马来酸酐,2,3-二甲基马来酸酐,二环[2,2,1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐和4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐,丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸,衣康酸,柠康酸,中康酸,巴豆酸,双环(2.2.2)辛-5-烯-2,3-二羧酸酐,1,2,3,4,5,6,10-八氢萘-2,3-二羧酸酐,2-氧杂-1,3-二酮螺(4.4)壬-7-烯,双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐,马来海松酸,四氢邻苯二甲酸酐,降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐,桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐,甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐,双环庚烯二甲酸酐,甲基双环庚烯二甲酸酐,和x-甲基-双环(2.2.1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐(XMNA)。

[0099] 不饱和羧酸酯的实例包括丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,和甲基丙烯酸丁酯。

[0100] 在这里可用作官能团的可水解的不饱和硅烷化合物在其分子中可以包括可自由基聚合的不饱和基团和烷氧基甲硅烷基基团或甲硅烷基基团,使得所述化合物具有连接到乙烯基的可水解的甲硅烷基基团和/或通过亚烷基连接到乙烯基的可水解的甲硅烷基基团,和/或化合物具有连接到丙烯酸、甲基丙烯酸或类似物的酯或酰胺的可水解的甲硅烷基基团。其实例包括乙烯基三氯硅烷,乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,单乙烯基硅烷和单烯丙基硅烷。

[0101] 在这里可用作官能团的不饱和卤代烃的实例包括氯乙烯和偏二氯乙烯。

[0102] 在一个优选实施方案中,所述POA用马来酸酐(MA)接枝,产生烯烃接枝的马来酸酐(POA-g-MA),其中马来酸酐连接到所述聚合物组合物的聚合物链上。

[0103] 在接枝共聚中使用的自由基引发剂的优选的实例包括有机过氧化物,如过氧化苯甲酰,过氧化甲基乙基酮,过氧化环己酮,叔丁基过氧异丙基碳酸酯,过邻苯二甲酸二叔丁酯,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烯-3,二叔丁基过氧化物,异丙基苯过氧化氢,过氧化氢叔丁基,二月桂基过氧化物和二枯基过氧化物。

[0104] 因此,可以通过在自由基引发剂存在下,在自由基引发剂的分解温度、在接近自由基引发剂的分解温度或在自由基引发剂的分解温度以上加热一种或多种POA和一种或多种官能团来获得本发明的F-POA。

[0105] 在某些实施方案中,对使用的官能团的量不必特别限制,相应地,用于官能化例如全同立构聚丙烯的常规条件可用于本发明的POA。由于在某些情况下共聚的效率相当高,官能团的量可以很少。在一个实施方案中,相对于存在的烯烃聚合物的总量,要引入到所述POA中的官能团的量优选为约0.001至50wt%的官能团,优选0.005至40wt%,优选0.01至35wt%,优选约0.05至约30wt%,更优选约0.1至约25wt%,优选约0.5至约20wt%,优选约1.0至约15wt%,优选约1.5至约10wt%,优选约2至5wt%,优选约2至约4wt%。在一个优选实施方案中,基于POA的重量计,要引入到POA中的马来酸和/或马来酸酐,优选马来酸酐的量优选为约0.001至约50wt%,优选0.005至40wt%,优选0.01至35wt%,优选约0.05至约30wt%,更优选约0.1至约25wt%,优选约0.5至约20wt%,优选约1.0至约15wt%,优选约1.5至约10wt%,优选约2至5wt%,优选约2至约4wt%。

[0106] 基于官能团的重量计, 自由基引发剂优选以 0.00001 至 10wt% 的比例使用。加热温度取决于所述反应是否在溶剂存在下进行, 但通常为约 50°C 至 350°C。当加热温度小于 50°C 时, 反应可能会慢, 因而效率可能会低。当加热温度高于 350°C 时, 可能发生 POA 的分解。

[0107] 所述 F-POA 可以利用溶剂基官能化方法和 / 或利用无溶剂的熔体基官能化方法用官能团官能化。在溶剂基方法中, 可以在具有 2 至 20 个碳原子的卤代烃化合物、芳族化合物、卤代芳族化合物、烷基取代的芳烃、环烃和 / 或对自由基稳定的具有 6 至 20 个碳原子的烃化合物存在下, 使用呈溶液或淤浆形式的 POA 来进行所述反应, 所述溶液或淤浆的浓度为 0.1 至 50wt%。

[0108] 还可以在利用无溶剂的熔体基官能化方法的方法中对 POA 进行官能化。这种反应可以在能充分产生 POA 与不饱和单体之间的物理接触的装置如挤出机中在不存在溶剂的条件下进行。在后一种情况下, 与溶液状态下的反应相比, 所述反应通常在较高温度下进行。

[0109] 可以使用的对 POA 进行官能化的其它方法包括但非仅限于如上所述在溶液或淤浆 (即使用溶剂) 或在熔体 (即无溶剂) 中进行的氧化、臭氧分解、环氧化等。

[0110] 在本发明中, 接枝聚合 (POA 的接枝) 还可以在含水介质中进行。在这种情况下, 可以使用分散剂, 分散剂的实例包括皂化的聚乙酸乙烯酯, 改性纤维素如羟乙基纤维素和羟丙基纤维素, 和含有 OH 基团的化合物如聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸。另外, 在通常的含水悬浮聚合中所使用的化合物也可以被广泛地采用。

[0111] 可以通过将 POA、水不溶性可自由基聚合的单体、水不溶性自由基引发剂和 / 或分散剂悬浮在水中并然后加热所述混合物来进行所述反应。这里, 水与可自由基聚合的单体 (即官能团) 和 POA 总和的比值优选为 1 : 0.1 至 1 : 200, 更优选 1 : 1 至 1 : 100。加热温度使得自由基引发剂的半衰期优选为 0.1 至 100 小时, 更优选 0.2 至 10 小时, 所述加热温度优选为 30°C 至 200°C, 更优选 40°C 至 150°C。在加热步骤中, 优选所述混合物被充分搅拌以变为悬浮状态。以这种方式, 可以获得呈颗粒形态的 F-POA。

[0112] 水不溶性单体与 POA 的重量比可以优选为 1 : 0.1 至 1 : 10000, 自由基引发剂与水不溶性单体的重量比可以为 0.00001 至 0.1。水不溶性单体在 F-POA 中的比值取决于其用途, 但以在 F-POA 中存在的 POA 的重量计, 所述单体的量可以为 0.1 至 200wt%。

[0113] 所述 F-POA 优选含有所需数量的可自由基聚合的官能团单元, 根据其预定的用途或应用在 0.1 至 50wt% 的范围内, 以 POA 的重量计。

[0114] 另外, 在通过包括 F-POA 获得的本发明组合物中的增容效果可能受接枝水平影响。在一个实施方案中, 所述 POA 可以被官能化以包括约 0.001wt% 或更多的连接的官能团。POA 还可以被官能化至更高的程度。官能化的水平 (如接枝水平) 可以小于约 50wt%, 优选小于约 45wt%, 优选小于约 40wt%, 优选小于约 35wt%, 优选小于约 30wt%, 优选小于约 25wt%, 优选小于约 20wt%, 优选小于约 15wt%, 优选小于约 10wt%, 优选小于约 9wt%, 优选小于约 8wt%, 优选小于约 7wt%, 优选小于约 6wt%, 优选小于约 5wt%, 优选小于约 4wt%, 优选小于约 3wt%, 优选小于约 2wt%, 优选小于约 1.5wt%, 优选小于约 1wt%, 优选小于约 0.5wt%。

[0115] 所述 F-POA 可以是已如这里所述被官能化的单一 POA。在另一个实施方案中, 本发

明的 F-POA 可以是在单一方法中一起被官能化的 POA 的混合物。本发明的 F-POA 还可以包括多种 F-POA, 它们在被单独官能化后混合在一起, 或是它们的任何组合。

[0116] 在另一方面, 本发明提供了制备不必进一步共混或改性的粘合剂的能力。

[0117] 因此, 本发明还涉及制备 F-POA 的连续方法, 该方法包括如下步骤:

[0118] 1) 将单体、任选的溶剂、催化剂和活化剂在反应器系统中结合;

[0119] 2) 从所述反应器系统中取出 POA 溶液;

[0120] 3) 从所述 POA 溶液中除去至少 10% 的溶剂, 如果存在溶剂;

[0121] 4) 猝灭反应;

[0122] 5) 使 POA 溶液脱挥发分, 以形成熔融的 POA;

[0123] 6) 将至少一部分所述熔融的 POA 与官能团 (优选马来酸酐) 在自由基引发剂存在下在一定温度下混合足以产生 F-POA 的一段时间;

[0124] 7) 将 F-POA、任选的 POA 和任选的一种或多种添加剂 (如以下所述的那些) 在混合机如静态混合机中结合, (在一个优选实施方案中, 不添加增粘剂或添加的数量小于 30wt%, 优选小于 20wt%, 更优选小于 10wt%), 并混合来产生本发明的组合物;

[0125] 8) 从所述混合机中移出所述组合物; 和

[0126] 9) 将所述组合物造粒或转鼓加工;

[0127] 其中步骤 1) 包括这里所述的用于制备 POA 的任何方法。

[0128] 在另一个实施方案中, 本发明涉及制备粘合剂的连续方法, 该方法包括:

[0129] 1) 将单体、任选的溶剂、催化剂和活化剂在反应器系统中结合;

[0130] 2) 从所述反应器系统中取出 POA 溶液;

[0131] 3) 从所述 POA 溶液中除去至少 10% 的溶剂, 如果存在溶剂;

[0132] 4) 猝灭反应;

[0133] 5) 使 POA 溶液脱挥发分, 以形成熔融的 POA;

[0134] 6) 将至少一部分所述熔融的 POA 与官能团在自由基引发剂存在下混合足以使官能团接枝到 POA 上从而产生 F-POA 的一段时间;

[0135] 7) 将熔融的 F-POA、POA 和一种或多种添加剂在混合机如静态混合机中结合;

[0136] 8) 从所述混合机中移出所述聚合物组合物; 和

[0137] 9) 将所述聚合物组合物造粒或转鼓加工。

[0138] 在一个特别优选的实施方案中, 本发明涉及一种制备粘合剂的连续方法, 该方法包括:

[0139] 1) 选择第一催化剂组分, 该第一催化剂组分能够在选择的聚合条件下产生具有 100000 或更小的 M_w 和 20% 或更小 (优选 5% 或更小) 的结晶度的聚合物;

[0140] 2) 选择第二催化剂组分, 该第二催化剂组分能够在选择的聚合条件下产生具有 100000 或更小的 M_w 和 20% 或更大 (优选 40% 或更大) 的结晶度的聚合物;

[0141] 3) 在溶剂中和在反应区中, 在选定的聚合条件下, 使所述催化剂组分在一种或多种活化剂存在下与一种或多种 C3 至 C40 烯烃及任选的一种或多种二烯烃接触;

[0142] 4) 在大于 70°C、优选大于 100°C 的温度下;

[0143] 5) 在最高达 120 分钟, (优选 60 分钟或更小) 的停留时间;

[0144] 6) 其中第一催化剂与第二催化剂的比为 1 : 1 至 50 : 1;

[0145] 7) 其中所述催化剂组分的活性为每克催化剂组分至少 50 千克聚合物 ;且其中至少 20% 的烯烃转化为聚合物 ;

[0146] 8) 从反应区中取出烯烃聚合物溶液 ;

[0147] 9) 从烯烃聚合物溶液中除去至少 10% 的溶剂 ;

[0148] 10) 猝灭反应 ;

[0149] 11) 使烯烃聚合物溶液脱挥发分,以形成熔融的烯烃聚合物 ;

[0150] 12) 将至少一部分所述熔融的烯烃聚合物与官能团在自由基引发剂存在下在一定温度下结合足以产生官能化的烯烃聚合物 (如将官能团接枝到烯烃聚合物上) 的一段时间 ;

[0151] 13) 将熔融的官能化的烯烃聚合物、烯烃聚合物和一种或多种添加剂在混合机如静态混合机中结合,以产生本发明的组合物 ;

[0152] 14) 从所述混合机中移出所述烯烃聚合物组合 (组合物) ;和

[0153] 15) 将所述组合物造粒或转鼓加工。

[0154] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及一种制备粘合剂的连续方法,该方法包括 :

[0155] 1) 选择第一催化剂组分,该第一催化剂组分能够在选择的聚合条件下产生具有 100000 或更小的 M_w 和 20% 或更小 (优选 5% 或更小) 的结晶度的聚合物 ;

[0156] 2) 选择第二催化剂组分,该第二催化剂组分能够在选择的聚合条件下产生具有 100000 或更小的 M_w 和 20% 或更大 (优选 40% 或更大) 的结晶度的聚合物 ;

[0157] 3) 在溶剂中和在反应区中,在选定的聚合条件下,使所述催化剂组分在一种或多种活化剂存在下与一种或多种 C3 至 C40 烯烃及任选的一种或多种二烯烃接触 ;

[0158] 4) 在大于 70°C、优选大于 100°C 的温度下 ;

[0159] 5) 在 120 分钟或更少,优选 60 分钟或更少的停留时间下 ;

[0160] 6) 其中第一催化剂与第二催化剂的比为 1 : 1 至 50 : 1,优选 1 : 1 至 30 : 1 ;

[0161] 7) 其中所述催化剂组分的活性为每克催化剂组分至少 50 千克聚合物 ;且其中至少 50% 的烯烃转化为聚合物 ;

[0162] 8) 从反应区中取出烯烃聚合物溶液 ;

[0163] 9) 从烯烃聚合物溶液中除去至少 10% 的溶剂 ;

[0164] 10) 猝灭反应 ;

[0165] 11) 形成熔融的烯烃聚合物,其中所述聚合物包含一种或多种 C3 至 C40 烯烃,和少于 5 摩尔 % 的乙烯,且其中所述聚合物具有 :

[0166] a) 1 牛顿或更大的点 T- 剥离 ;

[0167] b) 0.95 或更小的在所述聚合物的 M_z 测量的支化指数 (g') ;和

[0168] c) 100000 或更小的 M_w ;

[0169] 12) 将至少一部分所述熔融的烯烃聚合物与官能团在自由基引发剂存在下在一定温度下结合足以产生官能化的烯烃聚合物的一段时间 ;

[0170] 13) 将熔融的官能化的烯烃聚合物、烯烃聚合物和一种或多种添加剂在混合机如静态混合机中结合并混合,以产生一种组合物 ;

[0171] 14) 从所述混合机中移出所述组合物 ;和

[0172] 15) 将所述组合物造粒或转鼓加工。

[0173] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及一种制备粘合剂的连续方法,该方法包括

[0174] 1) 选择第一催化剂组分,该第一催化剂组分能够在选择的聚合条件下产生具有 100000 或更小的 M_w 和 20% 或更小 (优选 5% 或更小) 的结晶度的聚合物;

[0175] 2) 选择第二催化剂组分,该第二催化剂组分能够在选择的聚合条件下产生具有 100000 或更小的 M_w 和 20% 或更大 (优选 40% 或更大) 的结晶度的聚合物;

[0176] 3) 在溶剂中和在反应区中,在选定的聚合条件下,使所述催化剂组分在一种或多种活化剂存在下与一种或多种 C3 至 C40 烯烃及任选的一种或多种二烯烃接触;

[0177] 4) 在大于 70°C、优选大于 100°C 的温度下;

[0178] 5) 在 120 分钟或更少,优选 60 分钟或更少的停留时间下;

[0179] 6) 其中第一催化剂与第二催化剂的比为 1 : 1 至 50 : 1,优选 1 : 1 至 30 : 1;

[0180] 7) 其中所述催化剂组分的活性为每克催化剂组分至少 50 千克聚合物;且其中至少 50% 的烯烃转化为聚合物;

[0181] 8) 从反应区中取出烯烃聚合物溶液;

[0182] 9) 从烯烃聚合物溶液中除去至少 10% 的溶剂;

[0183] 10) 猝灭反应;

[0184] 11) 形成熔融的烯烃聚合物,其中所述烯烃聚合物包含至少 50 摩尔%的一种或多种 C3 至 C40 烯烃 (优选丙烯),和少于 5 摩尔%的乙烯,且其中所述聚合物具有:

[0185] a) 3 牛顿或更大的点 T- 剥离;和

[0186] b) 0.90 或更小的在所述聚合物的 M_z 测量的支化指数 (g');和

[0187] c) 30000 或更小的 M_w ;

[0188] d) 60 至 190°C 的最高熔点,

[0189] e) 1 至 70 J/g 的熔化热,

[0190] f) 8000 mPa · s 或更小的在 190°C 下的熔体粘度;

[0191] 12) 将至少一部分所述熔融的烯烃聚合物与官能团在自由基引发剂存在下结合足以产生官能化的烯烃聚合物的一段时间;

[0192] 13) 将熔融的官能化的烯烃聚合物、烯烃聚合物和一种或多种添加剂在混合机如静态混合机中结合并混合,以产生本发明的组合物;

[0193] 14) 从所述混合机中移出所述本发明的烯烃聚合物组合物;和

[0194] 15) 将所述本发明的烯烃聚合物组合物造粒或转鼓加工。

[0195] 官能化的烯烃聚合物的共混

[0196] 所述 F-POA 可以与一种或多种其它聚合物混合或共混 (即组合、呈混合物等)。优选的聚合物包括不含接枝组分、含不同的接枝组分或以不同结合水平含相似接枝组分的烯烃均聚物或共聚物等,以实现具有适用于特定最终用途或方法的所需水平的粘合性的最终组合物。

[0197] 在一个实施方案中,与所述 F-POA 共混的烯烃均聚物或共聚物还可以是不含接枝组分的 α - 烯烃均聚物或共聚物。如果需要,所述 α - 烯烃均聚物可以具有各种分子量特性,可以是 α - 烯烃本身的无规和 / 或嵌段共聚物。除丙烯以外, α - 烯烃的实例包括乙烯

和具有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃。这些 α -烯烃的均聚物和共聚物可以通过各种已知的方法来制备,并可以各种商品名商购得到。

[0198] 在一个优选实施方案中,所述 F-POA 与一种或多种其它聚合物混合,所述其它聚合物包括但非仅限于热塑性聚合物和 / 或弹性体。

[0199] 热塑性聚合物是指可以通过加热而被熔化且随后冷却而无明显性能改变的聚合物。热塑性聚合物通常包括但非仅限于聚烯烃,聚酰胺,聚酯,聚碳酸酯,聚砜,聚缩醛,聚内酯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂,聚苯醚,聚苯硫醚,苯乙烯-丙烯腈树脂,苯乙烯马来酸酐,聚酰亚胺,芳族聚酮,或上以物质的两种或更多种的混合物。优选的聚烯烃包括但非仅限于包含一种或多种直链、支链或环状 C2 至 C40 烯烃的聚合物,优选包含与一种或多种 C3 至 C40 烯烃、优选 C3 至 C20 α 烯烃、更优选 C3 至 C10 α 烯烃共聚的丙烯的聚合物。更优选的聚烯烃包括但非仅限于包含与 C3 至 C40 烯烃、优选 C3 至 C20 α 烯烃、更优选丙烯和 / 或丁烯共聚的乙烯但非仅限于乙烯的聚合物。

[0200] 弹性体是指所有天然和合成橡胶,包括在 ASTM D1566 中定义的那些。优选的弹性体的实例包括但非仅限于乙丙橡胶,乙烯丙烯二烯单体橡胶,苯乙烯嵌段共聚物橡胶(包括 SI, SIS, SB, SBS, SIBS 等,其中 S = 苯乙烯, I = 异丁烯, B = 丁二烯),丁基橡胶,卤代丁基橡胶,异丁烯与对烷基苯乙烯的共聚物,卤代的异丁烯与对烷基苯乙烯的共聚物,天然橡胶,聚异戊二烯,丁二烯与丙烯腈的共聚物,聚氯丁二烯,丙烯酸烷基酯橡胶,氯代异戊二烯橡胶,丙烯腈氯代异戊二烯橡胶,聚丁二烯橡胶(顺式和反式)。

[0201] 在另一个实施方案中,所述 F-POA 与一种或多种如下物质混合:全同立构的聚丙烯,高全同立构的聚丙烯,间规聚丙烯,丙烯与乙烯和 / 或丁烯和 / 或己烯的无规共聚物,聚丁烯,低密度聚乙烯(密度 0.915 至小于 0.935g/cm³),线性低密度聚乙烯,超低密度聚乙烯(密度 0.86 至小于 0.90g/cm³),极低密度聚乙烯(密度 0.90 至小于 0.915g/cm³),中密度聚乙烯(密度 0.935 至小于 0.945g/cm³),高密度聚乙烯(密度 0.945 至 0.98g/cm³),乙烯-乙酸乙烯基酯,乙烯-丙烯酸甲酯,丙烯酸共聚物,聚甲基丙烯酸甲酯或可通过高压自由基方法聚合的任何其它聚合物,聚氯乙烯,聚丁烯-1,全同立构的聚丁烯,ABS 树脂,乙丙橡胶(EPR),硫化的 EPR, EPDM,嵌段共聚物,苯乙烯嵌段共聚物,聚酰胺,聚碳酸酯, PET 树脂,交联的聚乙烯,乙烯与乙烯醇的共聚物(EVOH),芳族单体的聚合物如聚苯乙烯,聚-1 酯,聚缩醛,聚偏氟乙烯,聚乙二醇和 / 或聚异丁烯。

[0202] 在一个优选实施方案中,所述 F-POA 与金属茂聚乙烯(mPE)或金属茂聚丙烯(mPP)混合。所述 mPE 和 mPP 均聚物或共聚物通常使用与铝氧烷活化剂和 / 或非配位阴离子组合的单或双环戊二烯基过渡金属催化剂在溶液、淤浆、高压或气相方法中制备。所述催化剂和活化剂可以是负载的或非负载的,且所述环戊二烯基环可以是被取代的或未被取代的。用这样的催化剂 / 活化剂组合制备的若干种商业产品可以由在 Baytown, Texas 的 Exxon Chemical Company 以商品名 EXCEED™, ACHIEVE™ 和 EXACT™ 商购得到。关于制备这类均聚物和共聚物的方法和催化剂 / 活化剂的更多信息参见 W094/26816 ;W094/03506 ;EPA277003 ;EPA277004 ;U. S. 专利 No. 5153157 ;U. S. 专利 No. 5198401 ;U. S. 专利 No. 5240894 ;U. S. 专利 No. 5017714 ;CA1268753 ;U. S. 专利 No. 5324800 ;EPA129368 ;U. S. 专利 No. 5264405 ;EPA520732 ;W09200333 ;U. S. 专利 No. 5096867 ;U. S. 专利 No. 5507475 ;EPA426637 ;EPA573403 ;EPA520732 ;EPA495375 ;EPA500944 ;EPA570982 ;W091/09882 ;W0 94/03506 和

U. S. 专利 No. 5055438。

[0203] 在一个优选实施方案中,所述 F-POA 存在在所述共混物中,基于所述共混物中聚合物重量计,所述 F-POA 含量为 10 至 99wt%,优选 20 至 95wt%,更优选至少 30 至 90wt%,进一步更优选至少 40 至 90wt%,进一步更优选至少 50 至 90wt%,进一步更优选至少 60 至 90wt%,进一步更优选至少 70 至 90wt%。

[0204] 在用于制备所述 F-POA 的方法中,对混合方式不必特别限制,因此,原料可以借助于亨舍尔混合机或类似机械来均匀地混合,然后可以被通过挤出机或类似机械熔融,混合和模制成颗粒。这里所述的共混物可以使用本领域已知的常规技术来形成,所以可以使用一种或多种静态混合机、在线混合机、肘管、孔、挡板或它们的任何组合来实现共混。还可以利用 Brabender 混合机,通过使用该混合机,混合和熔融同时进行,且在熔融后,所述材料可以被直接模制成膜、片等。

[0205] 在一个优选实施方案中,POA 与 F-POA (优选 POA-g-MA) 的重量与重量比在约 1 : 1000 至 1000 : 1 的范围内。在另一个优选实施方案中,F-POA (优选 POA-g-MA) 与 POA 的重量与重量比优选为 1 : 100 或更小,或约 1 : 50 或更小,或约 1 : 20 或更小,或约 1 : 10 或更小,或约 1 : 5 或更小,或约 1 : 4 或更小,或约 1 : 3 或更小,或约 1 : 2 或更小,或约 1 : 1。在另一个实施方案中,POA 与 F-POA 的重量与重量比可以为约 100 : 1,或约 50 : 1,或约 20 : 1,或约 10 : 1,或约 5 : 1,或约 4 : 1,或约 3 : 1,或约 2 : 1。

[0206] 这里所制备的包含 F-POA、F-POA 的共混物和 / 或 POA 与 F-POA 的混合物的组合物可以直接用作粘合剂,或者可以与其它组分共混、混合和 / 或组合来形成粘合剂复配物。

[0207] 本发明的组合物可以使用增粘剂。合适的增粘剂的实例包括但非仅限于脂肪族烃树脂,芳族改性的脂肪族烃树脂,氢化的聚环戊二烯树脂,聚环戊二烯树脂,松香,松香酯,木松香,木松香酯,木浆浮油松香,木浆浮油松香酯,多萜烯,芳族改性的多萜烯,萜烯酚醛塑料,芳族改性的氢化的聚环戊二烯树脂,氢化的脂肪族树脂,氢化的脂肪族芳族树脂,氢化的萜烯和改性的萜烯,氢化松香酸,和氢化松香酯。在某些实施方案中,所述增粘剂可以是氢化的。

[0208] 在其它实施方案中,所述增粘剂可以是非极性的。(非极性是指所述增粘剂基本上不含具有极性基团的单体。优选地,不存在极性基团,但如果它们存在,优选它们不以大于 5wt%、优选不以大于 2wt%,进一步更优选不以大于 0.5wt% 的量存在)。在某些实施方案中,所述增粘剂可以具有 80°C 至 150°C,优选 100°C 至 130°C 的软化点(环球法(Ring and Ball),通过 ASTM E-28 来测量)。在另一个实施方案中,所述树脂是液体,且具有 10 至 70°C 的环球法软化点。

[0209] 如果在所述组合物中存在增粘剂,基于所述组合物的重量计,所述增粘剂可以占约 0.1 至约 80wt%,更优选 2 至 40wt%,进一步更优选 3 至 30wt%。

[0210] 用作增粘剂或改性剂的优选烃树脂包括:

[0211] 1. 树脂,如 C₅/C₆ 萜烯树脂,苯乙烯萜烯树脂,α-甲基苯乙烯萜烯树脂,C₉ 萜烯树脂,芳族改性的 C₅/C₆ 树脂,芳族改性的环状树脂,芳族改性的基于二环戊二烯的树脂或它们的混合物。其它优选的树脂包括在 W091/07472, US5571867, US5171793 和 US4078132 中描述的那些。通常这些树脂从含有一种或多种如下单体的组合物的阳离子聚合来获得:C₅ 二烯烃(如 1-3 戊二烯,异戊二烯等);C₅ 烯烃(如 2-甲基丁烯,环戊烯等);C₆ 烯烃(如

己烯), C_9 乙烯基芳烃(如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 茚, 甲基茚等); 环烃(如二环戊二烯, 甲基二环戊二烯等); 和 / 或萜烯(如苧烯, 萜烯, 苧酮等)。

[0212] 2. 通过二环戊二烯及任选的乙烯基芳烃(如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 茚, 甲基茚等)的热致聚合, 和 / 或环戊二烯和 / 或甲基环戊二烯的二聚体或低聚体及任选的乙烯基芳烃(如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 茚, 甲基茚等)的热致聚合获得的树脂。

[0213] 如果需要, 在聚合和分离未反应的物质后获得的树脂可以被氢化。优选的树脂的实例包括在 US4078132 ; W091/07472 ; US4994516 ; EP0046344A ; EP0082726A ; 和 US5171793 中描述的那些。

[0214] 交联剂

[0215] 在另一个实施方案中, 本发明的组合物可以还包括交联剂。优选的交联剂包括具有可与酸或酸酐基团反应的官能团的那些。优选的交联剂包括醇, 多元醇, 胺, 二胺和 / 或三胺。适用于本发明的交联剂的具体实例包括多胺, 如乙二胺, 二亚乙基三胺, 1,6-己二胺, diethylaniinopropylamine, 和 / 或 menthane diamine。

[0216] 在本发明的所述 F-POA 中, 其中接枝了可水解的不饱和硅烷的共聚物可以用作用于交联聚丙烯或交联丙烯共聚物的原料。在这种情况下, 所述可水解的不饱和硅烷单元可以优选以 0.1 至 50wt%, 更优选 0.1 至 10wt% 的量存在于所述官能化的烯烃聚合物中, 所述用量基于所述烯烃聚合物重量计。

[0217] 然后可以在水存在下对所述组合物进行加热。为了有效地借助于水形成交联, 还可以添加催化剂。合适的催化剂的实例包括碱金属和碱土金属的氢氧化物和 / 或氧化物, 氨, 胺, 有机和无机酸, 它们的盐, 烷氧基硅, 和硅烷。在某些情况下, 催化剂可以直接使用而无需任何附加的处理。基于官能化的烯烃聚合物的重量计, 催化剂的量通常为 0.001 至 1wt%。可以在水存在下加热上述组合物的温度为约 50°C 至 200°C, 优选 80°C 至 120°C。水可以呈蒸气的形式, 或者所述组合物可以浸没于沸腾的水中。

[0218] 在如此交联的烯烃聚合物中, 不溶于沸腾二甲苯的组分与这种烯烃聚合物的比值优选为 5 至 100wt%。

[0219] 在另一个实施方案中, 包含其上面接枝了可水解的不饱和硅烷的 F-POA 的组合物可以与酚类抗氧化剂、硫化物氢过氧化物分解剂和多价胺混合, 来制备可水交联的组合物。

[0220] 许多种酚类抗氧化剂是已知的和可商购得到的。酚类抗氧化剂的优选实例是其中在 2 和 / 或 6 位上的氢原子被烷基取代的取代苯酚, 如 2,6-二叔丁基苯酚。酚类抗氧化剂的典型的实例包括 2,6-二叔丁基-对甲酚, 2,4,6-三叔丁基苯酚, 维生素 E, 丙烯酸 2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苯甲基)-4-甲基苯酯, 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯基), 2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基-苯酚), 2,2'-亚甲基-双(6-环己基-4-甲基苯酚), 1,6-己二醇-双([3-(3,5-二叔丁基[4-羟基苯基])]丙酸酯和季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)]丙酸酯。

[0221] 硫化物氢过氧化物分解剂的优选实例是硫醚的酯, 市售硫化物氢过氧化物分解剂的典型实例包括 3,3'-硫代二丙酸和高级醇如月桂醇, 十三烷醇和十八烷醇的二酯。

[0222] 多价胺的实例包括三聚氰胺, 其衍生物, 酰肼化合物如草酸-双(苯亚甲基酰肼)和三唑化合物如 3-(N-水杨酰基)氨基-1,2,4-三唑。

[0223] 这些添加剂的每一种的添加量使得所述添加剂与所述 F-POA 的重量比优选为 1/1000 至 1/100000, 更优选为 1/500 至 1/10000。

[0224] 对官能化的烯烃聚合物与稳定剂的混合方式没有特别限制, 可以利用例如亨舍尔混合机干混它们, 随后进行熔融和 / 或造粒。

[0225] 在另一个实施方案中, 在本发明的共混物中基本上不存在亚磷酸酯添加剂。优选亚磷酸酯存在量小于 1000ppm, 优选小于 500ppm, 更优选小于 100ppm。

[0226] 除上述稳定剂以外, 可以向上述组合物中添加中和剂, 如硬脂酸钙, 氢氧化镁, 氢氧化铝或水滑石, 和成核剂如苯甲酸盐, 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠盐和苯甲基山梨糖醇等。

[0227] 添加剂

[0228] 在另一个实施方案中, 包含本发明聚合物产物的组合物可以进一步包含本领域已知的典型添加剂, 例如填料, 抗氧化剂, 辅料, 粘合促进剂, 油, 和 / 或增塑剂。优选的填料包括二氧化钛, 碳酸钙, 硫酸钡, 硅石, 二氧化硅, 炭黑, 砂, 玻璃珠, 矿物集料, 滑石, 粘土等。优选的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂, 如 Irganox 1010, Irganox 1076, 均可得自 Ciba-Geigy。优选的油包括石蜡油或环烷油, 如可得自法国巴黎的 ExxonMobil Chemical France, S.A. 的 Primol 352 或 Primol876。优选的增塑剂包括聚丁烯, 如 Parapo 1950 和 Parapol 1300, 以前可得自在 Houston, Texas 的 ExxonMobil Chemical Company。其它优选的添加剂包括块料 (block), 防粘剂 (antiblock), 颜料, 加工助剂, UV 稳定剂, 受阻胺光稳定剂, UV 吸收剂, 中和剂, 润滑剂, 表面活性剂和 / 或成核剂。优选的添加剂包括二氧化硅, 二氧化钛, 聚二甲基硅氧烷, 滑石, 染料, 蜡, 硬脂酸钙, 炭黑, 低分子量树脂和玻璃珠。优选的粘合促进剂包括极性酸, 聚氨基酰胺 (如 Versamid 115, 125, 140, 可得自 Henkel), 尿烷 (如异氰酸酯 / 羟基封端的聚酯体系, 如粘接剂 TN/Mondur Cb-75 (Miles, Inc.)), 偶合剂, (如硅烷酯 (得自 Dow Corning 的 Z-6020)), 钛酸酯 (如 Kr-44, 可得自 Kenrich), 反应性丙烯酸酯单体 (如得自 Sartomer 的 sarbox SB-600), 金属酸盐 (如得自 Sartomer 的 Saret 633), 聚苯醚, 氧化的聚烯烃, 酸改性的聚烯烃, 和酸酐改性的聚烯烃。

[0229] 在另一个实施方案中, 所述组合物可以包括少于 3wt% 的抗氧化剂, 少于 3wt% 的流动改进剂, 少于 10wt% 的蜡, 和 / 或少于 3wt% 的结晶助剂。

[0230] 可以与这里公开的粘合剂组合物结合的其它任选的组分包括增塑剂, 和 / 或其它添加剂, 例如油, 表面活性剂, 填料, 色母料等。优选的增塑剂包括矿物油, 聚丁烯, 邻苯二甲酸酯等。特别优选的增塑剂包括邻苯二甲酸酯, 如邻苯二甲酸二异十一烷基酯 (DIUP), 邻苯二甲酸二异壬基酯 (DINP), 邻苯二甲酸二辛基酯 (DOP) 等。特别优选的油包括脂族环烷油。

[0231] 可以与本发明聚合物产物组合的其它任选的组分是低分子量产物, 例如蜡, 油或低 Mn 的聚合物 (低是指小于 5000, 优选小于 4000, 更优选小于 3000, 进一步更优选小于 2500 的 Mn)。优选的蜡包括极性或非极性蜡, 官能化的蜡, 聚丙烯蜡, 聚乙烯蜡, 和蜡改性物。优选的蜡包括 ESCOMER™101。优选的官能化的蜡包括用醇、酸、酮、酸酐等改性的那些。优选的实例包括由甲基酮、马来酸酐或马来酸改性的蜡。优选的油包括脂族环烷油, 白油等。优选的低 Mn 的聚合物包括低级 α -烯烃如丙烯、丁烯、戊烯、己烯等的聚合物。特别优选的聚合物包括 Mn 小于 1000 的聚丁烯。这种聚合物的一个实例可以以商品名 PARAPOL™950

得自 ExxonMobil Chemical Company。PARAPOL™950 是 Mn 为 950、通过 ASTM D445 测量的在 100℃ 下的运动粘度为 220cSt 的液体聚丁烯聚合物。在某些实施方案中,所述极性或非极性蜡一起使用在同一组合物中。

[0232] 然而,在某些实施方案中,蜡可能是不希望的,并且因此其存在量可以小于 10wt%,优选小于 5wt%,更优选小于 1wt%,更优选小于 0.5wt%,基于所述组合物的重量计。

[0233] 在另一个实施方案中,在本发明的组合物中,上述添加剂的任意组合的总量可以小于 30wt%,优选小于 25wt%,优选小于 20wt%,优选小于 15wt%,优选小于 10wt%,优选小于 5wt%,基于存在的 F-POA、POA 和其它聚合物的总重量计。

[0234] 本发明的组合物或其复配物可以然后直接施加或喷涂到基材上。所述组合物可以在施用之前或施用过程中被熔融或加热到半固体状态。喷涂定义为包括雾化,例如产生均匀的点图案;螺旋喷雾,例如 Nordson Controlled Fiberization;或摆动一个拉伸的长丝,例如可以在 Nordson 的 ITW Dynafiber/Omega 头或 Summit 技术中实现的。这里所述的组合物也可以使用熔体喷射技术来施加。熔体喷射技术定义为包括在 U.S. 专利 5145689 中描述的方法,或其中使用空气流来破裂挤出物长丝并然后用空气流来将破裂的长丝沉积在基材上的任何方法。一般地,熔体喷射技术是使用空气来纺制热熔性粘合剂纤维并将它们传送到基材上用于粘合的方法。通过改变熔体与空气比,纤维尺寸可以容易地控制为 20-200 微米。由于粘合剂熔体喷射技术的固有稳定性,很少、优选没有杂散的纤维产生。在 UV 光下,所述粘合表现为规则、平滑、伸展的点图案。雾化是使用空气来将热熔性粘合剂雾化成很小的点并将其传送到基材上用于粘合的方法。

[0235] 热稳定性

[0236] 本发明的组合物优选是热稳定的,其含义是,在 180℃ 加热 48 小时的组合物的加纳尔颜色(通过 ASTM D-1544-04 测量)与初始组合物的加纳尔颜色相比改变不超过 7 加纳尔单位。优选地,在 180℃ 加热 48 小时后,所述组合物的加纳尔颜色与加热之前的初始组合物相比改变不超过 6、更优选不超过 5、进一步更优选不超过 4、进一步更优选不超过 3、进一步更优选不超过 2、进一步更优选不超过 1 加纳尔颜色单位。在一个优选实施方案中,所述 F-POA 是热稳定的,其含义是,在 180℃ 加热 48 小时的 F-POA 的加纳尔颜色(通过 ASTM D-1544-04 测量)与初始 F-POA 的加纳尔颜色相比改变不超过 7 加纳尔单位。优选地,与加热之前的初始 F-POA 相比,在 180℃ 加热 48 小时后的所述 F-POA 的加纳尔颜色改变不超过 6、更优选不超过 5、进一步更优选不超过 4、进一步更优选不超过 3、进一步更优选不超过 2、进一步更优选不超过 1 加纳尔颜色单位。

[0237] 已发现,在所述组合物中存在的游离酸基团可以导致热稳定性降低。因此,在一个优选实施方案中,在所述 F-POA 中存在的游离酸基团的量小于约 1000ppm,更优选小于约 500ppm,进一步更优选小于约 100ppm,基于存在的 F-POA 的总量计。

[0238] 在一个实施方案中,所述组合物可以包含 F-POA,其中在将 F-POA 结合到最终组合物中之前已用有机溶剂、水溶液、酸性溶液、碱性溶液或它们的组合洗涤了至少一部分。类似地,一旦形成后,整个组合物可以被洗涤。

[0239] 在一个优选实施方案中,在用水溶液洗涤后 F-POA 的酸值与洗涤之前的 F-POA 的酸值的差小于约 10%,优选小于约 5%,更优选小于约 1%,通过 ASTM D 94-02 测定。

[0240] 在一个优选实施方案中，F-POA 包含马来酸酐，并且在用水溶液洗涤后 F-POA 的酸值与洗涤之前的 F-POA 的酸值的差可以小于约 10%，优选小于约 5%，更优选小于约 1%，通过 ASTM D 94-02 来测定。

[0241] 在另一个实施方案中，F-POA 包括包含羰基的不饱和基团（优选马来酸酐），并且与已通过 180℃ 下加热 30 分钟对组合物进行脱挥发分处理后以基本上相同方式测量的组合物红外光谱中的相同峰相比，在组合物红外光谱中测量的可归于游离酸组分的峰（例如 -OH 拉伸，C = O 拉伸等）的峰高度的减少小于约 20%，优选小于约 10%，更优选小于约 5%，进一步更优选小于约 1%。

[0242] 层压熔体涂层

[0243] 本发明的组合物可以用于任何粘合剂应用中，包括但非仅限于一次性用品，包装，层压制品，压敏粘合剂，带标签，木材粘接，纸粘接，无纺布，道路标志，反射涂层等。

[0244] 在一个优选实施方案中，本发明的粘合剂可用于一次性尿布和卫生巾底板结构，一次性用品转换中的弹性附件，包装，标签，书粘接，木工艺，和其它装配应用。特别优选的应用包括：婴儿尿布腿弹性物，尿布前胶带，尿布立腿袖口，尿布底板结构，尿布芯稳定化，尿布液体转移层，尿布外层层压，尿布弹性袖口层压，女用卫生巾芯稳定化，女用卫生巾粘合带，工业过滤粘接，工业过滤器材料层压，防尘面具层压，手术衣层压，手术单层压，和易腐败产品包装。

[0245] 一种或多种实施方案的上述组合物可以被涂覆到任何基材上。优选的基材包括木材，纸，纸板，塑料，热塑性塑料，橡胶，金属，金属箔（如铝箔和锡箔），金属化的表面，布，无纺布（特别是聚丙烯纺粘纤维或无纺布），纺粘纤维，纸板，石头，石膏，玻璃（包括通过蒸发硅氧化物到膜表面上而涂覆的硅氧化物（SiO_x）涂层），泡沫体，岩石，陶瓷，薄膜，聚合物泡沫体（如聚氨酯泡沫体），涂覆有墨、染料、颜料、PVDC 等的基材或它们的组合。

[0246] 其它优选的基材包括聚乙烯，聚丙烯，聚丙烯酸酯，丙烯酸树脂类，聚对苯二甲酸乙二醇酯，或上面列出的适用于共混物的任何聚合物。

[0247] 任何上述基材和 / 或本发明的聚合物可以被电晕放电处理，火焰处理，电子束辐射，γ-射线辐射，微波处理或硅烷化。

[0248] 当被以某种方式涂覆在两个被粘物之间时，这里制备的粘合剂优选发挥功能，使得所述材料被以与标准技术规范或相似构造的标准粘合剂相比足够的方式保持在一起。在如此做时，本发明组合物可以被用作表面底漆，用作粘结层，用作粘合促进剂，用作热熔性粘合剂，用作增容剂等。

[0249] 本发明组合物可以用于在 W097/33921 中描述的任何粘合剂应用中，与其中描述的聚合物相结合或取代其中描述的聚合物。

[0250] 本发明的组合物单独或与其它聚合物和 / 或添加剂组合，还可以用来形成如在 W002/35956 中描述的吊钩和环紧固件。

[0251] 在一个特别优选的实施方案中，本发明的组合物被用作低温（小于 0℃）应用中的粘合剂。

[0252] 在一个特别优选的实施方案中，本发明的组合物被用作高温（高于 40℃）应用中的粘合剂。

[0253] 在一个特别优选的实施方案中，本发明的组合物在同时需要高温和低温性能的应用中。

用中（如冰箱至微波引用，或用于非气候控制的仓库中的纸板存贮箱）被用作粘合剂。

[0254] 实施例

[0255] 分析测试

[0256] 使用装有差示折光率检测器 (DRI)、在线低角度光散射 (LALLS) 检测器和粘度计 (VIS) 的 Waters 150 尺寸排阻色谱仪 (Size Exclusion Chromatograph, SEC) 来测定分子量（数均分子量 (M_n)，重均分子量 (M_w)，和 z -平均分子量 (M_z)）。检测器校准的细节在他处已有描述 [参见 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volume 34, Number 19, 6812-6820, (2001)]。

[0257] 具有三个 Polymer Laboratories Plgel 10mm Mixed-B 柱、标称流速 $0.5\text{cm}^3/\text{分钟}$ 、标称注射体积 300 微升的所述 SEC 由两种检测器结构所共用。各种传送管线、柱和差示折光计 (DRI 检测器，主要用来检测洗脱溶液浓度) 被容纳在保持在 135°C 的烘箱中。

[0258] 所使用的 LALLS 检测器是 2040 型双角光散射光度计 (Precision Detector Inc.)。其位于 SEC 烘箱中的流动池使用 690nm 二极管激光光源并收集在 15 和 90 的散射光。这里使用 15 的输出。产生的信号被发送到数据采集板 (National instruments)，该数据采集板以每秒 16 次的速率累积读数。将最低的四个读数平均，并且比例信号被发送到 SEC-LALLS-VIS 计算机。LALLS 检测器设置在 SEC 柱后并在粘度计之前。

[0259] 所述粘度计是具有两个压力传感器和排布成 Wheatstone 桥构型的四个毛细管的高温 Model 150R (Viscotek Corporation)。一个传感器测量通过所述检测器的总压降，另一个位于所述桥的两侧之间的传感器测量压差。由这些输出值计算流经所述粘度计的溶液的比粘度。所述粘度计在 SEC 烘箱内部，位于 LALLS 检测器之后但在 DRI 检测器之前。

[0260] 通过向在 4 升瓶中的 1,2,4-三氯苯 (TCB) (Aldrich 试剂级) 中添加作为抗氧化剂的 6 克丁基化羟基甲苯 (BHT) 并等待 BHT 溶解来制备用于 SEC 实验的溶剂。然后使 TCB 混合物过滤通过 0.7 微米的玻璃预过滤器和随后通过 0.1 微米的 Teflon 过滤器。在高压泵和 SEC 柱之间设有另外的在线 0.7 微米玻璃预过滤器 / 0.22 微米 Teflon 过滤器组合体。然后在 TCB 进入 SEC 之前用在线脱气器 (Phenomenex, Model DG-4000) 对 TCB 进行脱气。

[0261] 通过在玻璃容器中放置干聚合物样品、添加所需量的 TCB、然后将所述混合物在连续搅拌的条件下在 160°C 下加热约 2 小时来制备样品溶液。所有量均通过重量分析来测量。用于以质量 / 体积单位来表达聚合物深度的 TCB 密度在室温下是 1.463g/ml ，在 135°C 下为 1.324g/ml 。注射浓度范围为 1.0 至 2.0mg/ml ，较低的浓度用于较高分子量的样品。

[0262] 在运行各样品之前，对 DRI 检测器和注射器进行清洗。然后将在所述装置中的流量增加到 $0.5\text{ml}/\text{分钟}$ ，并在注射第一个样品之前使 DRI 稳定 8-9 小时。在运行样品之前，通过以空转模式运行激光器 20-30 分钟，然后转换到光调节方式的全功率，来将氩离子激光器开启 1 至 1.5 小时。

[0263] 支化指数使用具有在线粘度计的 SEC (SEC-VIS) 来测量，并报告为在 SEC 曲线中的各分子量的 g' 。支化指数 g' 定义为：

$$[0264] \quad g' = \eta_b / \eta_1$$

[0265] 其中 η_b 为所述支化聚合物的特性粘度， η_1 是与所述支化聚合物具有相同粘均分子量 (M_v) 的直链聚合物的特性粘度。 $\eta_1 = KM_v^\alpha$ ， K 和 α 是对直链聚合物的测量值，并应在用于支化指数测量的相同 SEC-DRI-LS-VIS 仪器上获得。对于本发明提供的聚丙烯样品，

使用 $K = 0.0002288$ 和 $\alpha = 0.705$ 。所述 SEC-DRI-LS-VIS 方法无需根据多分散性进行校正,因为在可论证地含有窄分散的聚合物的各个洗脱体积测量特性粘度和分子量。选作对比标准物的直链聚合物具有相同的粘均分子量、单体含量和组成分布。按照 Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297), 通过 C-13NMR 确认含有 C2 至 C10 单体的聚合物的直链特征。通过使用 MALLS 检测器的 GPC 分析来确认 C11 及以上的单体的直链特征。例如,对于丙烯共聚物,NMR 不应指示大于共聚单体支链的支链(即,如果共聚单体是丁烯,不应存在大于两个碳的支链)。对于丙烯均聚物,GPC 不应显示超过一个碳原子的支链。当需要用于其中共聚单体是 C9 或更大单体的聚合物的直链标准物时,在测定标准物时使用 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, Macromolecules, Volume 34, Number 19, 6812-6820 (2001) 描述的方法。在间规立构聚合物的情况下,标准物选择为具有相当水平的间同等规度,通过碳 13NMR 测量。

[0266] 将用于 ^{13}C NMR 光谱的聚合物样品溶解于 d_2 -1,1,2,2-四氯乙烷中,并在 125°C 下使用 75 或 100MHz 的 NMR 光谱仪记录所述样品的光谱。聚合物的共振峰参考 $\text{mmmm} = 21.8\text{ppm}$ 。在通过 NMR 表征聚合物中涉及的计算按照 F. A. Bovey 在“Polymer Conformation and Configuration”, Academic Press, New York 1969 和 J. Randall 在“Polymer Sequence Determination, Carbon-13NMR Method, Academic Press, New York, 1977 中的工作来进行。Bernoullianity 指数 (B) 定义为 $B = 4[\text{mm}][\text{rr}]/[\text{mr}]^2$ 。长度为 2 的亚甲基序列的百分比即 $\%(\text{CH}_2)_2$ 计算如下:在 14-18ppm 间的甲基碳的积分(其在浓度上等于在长度为 2 的序列中的亚甲基的数目)除以在 45-49ppm 之间的长度为 1 的亚甲基序列积分和 14-18ppm 之间的甲基碳积分的和,乘以 100。这是在两个或更多个碳的序列中所含的亚甲基基团数量的最小计算值,因为大于 2 的亚甲基序列已被排除。归属是基于 H. N. Cheng and J. A. Ewen, Makromol. Chem. 1989, 190, 1931。

[0267] 最高熔点 (T_m) 和峰值结晶温度 (T_c) 按照 ASTM E 794-85 来确定。熔化热和结晶度使用 ASTM D 3417-99 来测定。使用 TA Instruments 2920 型来获得差示扫描量热法 (DSC) 数据。例如,将重量约 7-10mg 的样品密封在铝样品盘中。通过如下步骤记录 DSC 数据:首先将样品冷却到 -50°C , 并然后以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率将样品逐渐加热到 200°C 。将样品在 200°C 下保持 5 分钟,然后施加第二次冷却-加热循环。记录第一和第二循环的热事件 (events)。测量在曲线下的面积并用来确定熔化热和结晶度。百分结晶度使用如下公式来计算: $[\text{在曲线下的面积 (J/g)} / B(\text{J/g})] * 100$, 其中 B 为主要单体组分的均聚物的熔化热。这些 B 数值从 Polymer Handbook, 第四版, John Wiley and Sons 出版, New York 1999 获得。使用数值 189J/g (B) 作为 100% 结晶聚丙烯的熔化热。对于显示多个熔化或结晶峰的聚合物,取最高的熔化峰作为最高熔点,并且取最高的结晶峰作为峰值结晶温度。

[0268] 玻璃化转变温度 (T_g) 通过 ASTM E 1356 使用 TA Instruments model 2920 来测量。

[0269] 熔体粘度按照 ASTM D-3236 来测定,这里也将其称为“粘度”和/或“Brookfield 粘度”。除非另外指明,使用 Brookfield Thermosel 粘度计和 27 号转子在 120°C 至 190°C 的温度下测量熔体粘度曲线。

[0270] 粘合剂测试

[0271] 通过使用烯烃聚合物或在提高的温度和混合下共混烯烃聚合物、官能化的烯烃聚合物、添加剂、增粘剂、蜡、抗氧化剂和其它成分或组分以形成流体熔体,来制备符合粘合

剂,特别是热熔性粘合剂测试的样品。混合温度在约 130 至约 190℃变化。通过将基材用一部分(例如一个点)熔融的粘合剂粘接到一起并用 500 克重量对所述粘合剂加压直到冷却到室温(即约 25℃),来制备粘合剂测试样品。所述点的尺寸通过粘合剂体积来控制,使得在多数情况下,所形成的压盘给出恰好在基材尺寸内的均一圆形。一旦制成了一种结构体,对其进行各种损害以评价粘合效果。

[0272] 对于纸基材,一旦粘合失败,通过估算当所述结构体沿粘接线破裂时保持纸纤维的粘合剂点的面积,来对所述粘合的效率进行量化。这种估算在这里被称为百分基材纤维撕裂。将样品在 -12℃下调理 15 小时并尝试破坏粘合之后,良好的纤维的实例估计应有 80-100%基材纤维撕裂。可能地,在那些条件下 0%基材纤维撕裂表示没有粘合。

[0273] 基材纤维撕裂:使用与上述相同的程序来制备样品。对于低温纤维撕裂测试,将粘合样品置于冷冻机或冰箱中来获得所需的测试温度。对于在室温下的基材纤维撕裂,将所述样品在环境条件下老化。用手将粘合体分离,并确定所观察到的破坏类型。基材纤维撕裂的量在这里以百分比表示。

[0274] 点 T- 剥离按照 ASTM D 1876 来确定,不同的是,通过用一点粘合剂将两个 1 英寸乘 3 英寸 (2.54cm×7.62cm) 的基材切割物结合在一起制备试样,所述粘合剂的体积为当在 500 克重物压迫时占据约 1 平方英寸的面积 (1 英寸 = 2.54cm)。一旦制备所有试样后,通过记录所施加的损伤破坏力的装置在平行测试中将每一个试样拉开(以每分钟 2 英寸的速率)。记录所测试的各试样所达到最大力并取平均值,从而产生报告为点 T- 剥离的平均最大力。

[0275] 剥离强度(修改的 ASTM D1876):将基材 (1×3 英寸 (25×76mm)) 用粘合剂膜 (5mils (130 μm) 厚度) 在 135℃、40psi (0.28MPa) 压力下热密封 1 至 2 秒。在拉力试验机上以 2 英寸 / 分钟 (51mm / 分钟) 的恒定十字头速度将粘合样品剥离。记录剥离开粘合体 (5 个样品) 所需的平均力。

[0276] 这里使用的凝固时间定义为加压的粘合剂基材结构体以足够的粘合力固定在一起使得当拉开时出现基材纤维撕裂并且因此所述粘合足够强以除去压力所需要的时间。所述粘合在进一步冷却时可能会进一步强化,但其不再需要压力。这些凝固时间通过将熔融的粘合剂点状物置于粘在平桌上的文件夹基材上来测量。3 秒后将文件夹标签 (1 英寸乘 3 英寸 (2.5cm×7.6cm)) 置于所述点状物上并用 500 克重量加压。使所述重量停留约 0.5 至约 10 秒。将如此形成的结构体拉开,以检查足以产生基材纤维撕裂的粘合水平。发生这种粘合所需的最小时间记录为凝固时间。使用市售的粘合剂标准物来校准这一过程。

[0277] SAFT(修改的 ASTM D4498-00) 度量粘合体在以剪切方式拉粘合体的恒定力下耐受以 10° F (5.5℃) / 15 分钟的速率升高的提高的温度的能力。粘合体以上述方式在牛皮纸 (1 英寸乘 3 英寸 (2.5cm×7.6cm)) 上形成。测试样品垂直悬浮在室温的烘箱中,样品底部连接有 500 克载荷。记录重物落下的温度(当偶然的样品达到烘箱能力 > 265° F (129℃) 以上的温度时,终止该样品的测试并与其它样品的终止温度平均)。

[0278] 肖氏 A 硬度按照 ASTM D 2240 测量。使空气冷却的粘合剂点状物经受针处理并从刻度上记录偏转 (deflection)。

[0279] 样品制备和说明

[0280] 按照在 2003 年 10 月 15 日申请的 USSN 10/868951 中描述的通用步骤制备两种

POA 均聚丙烯。所使用的催化剂是二甲基·二（对三乙基甲硅烷基苯基）亚甲基（环戊二烯基）(3,8-二叔丁基芴基）合铈和外消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基双（2-甲基-4-苯基茚基）合锆。所使用的活化剂是 N,N-二甲基苯胺离子四（五氟苯基）硼酸盐。所述聚合在 131℃ 下在己烷中进行。聚合物性能列于表 A 中。

[0281] 表 A

[0282]

	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	粘度 190℃, (cps)	g' @ Mz	Tc (℃)	Tm (℃)	Hf (J/g)
POA-11	19.6	41.1	76.0	1600	0.82	78	132	28.7
POA-12	20.7	40.6	72.5	1522	0.82	69	132	29.5

[0283] 制备 POA-12 的两种共混物。一种用马来酸酐官能化,另一种不官能化。

[0284] POA-12-g-MA

[0285] POA-12 按下述方法进行官能化:将 120g 的 POA-12 聚合物溶解于甲苯中（聚合物浓度为约 20wt%），向其中添加 15wt%（以聚合物计）的马来酸酐。添加 2.5wt% 的 2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧基）己烷,将反应物加热到 139℃ 并使之反应 4 小时。使用 M. Sclavons et al. (Polymer, 41 (2000), page 1989) 描述的方法来测定马来酸化的聚合物的 MA 含量。简要地说,将约 0.5 克的聚合物溶解于 150ml 的沸腾温度的甲苯中。使用溴百里酚蓝作为颜色指示剂,用氢氧化四丁基铵对所述加热的溶液进行电位滴定,其中在滴定过程中所述聚合物不沉淀。发现所述 POA-12-g-MA 含有 1.41wt% 的 MA。然后对与其它组分混合的 POA-12、POA-11,和 POA-12-g-MA 进行粘合测试。数据如下:

[0286]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
POA-12 (wt%)	74.3	79.3	
POA-11 (wt%)			81.6
POA-12-g-MA (wt%)	5		
Escorez 5690 (wt%)	10	10	9.0
C80Wax (wt%)	10	10	8.7
Irganox 1010 (wt%)	0.7	0.7	0.7
凝固时间 (秒)	3.5	3	3.5
肖氏 A 硬度	71	63	64

在 Inland 纸板上的纤维撕裂百分比 @25°C	94	96	99
在 Inland 纸板上纤维撕裂百分比 @-10°C	43	0	0
在 Inland 纸板上纤维撕裂百分比 @-30°C	68	13	0

[0287] Escorez 5690 是由二环戊二烯原料制备的氢化的芳族改性的树脂,具有 130°C 的环球法软化点,可得自 ExxonMobile, Houston, Texas。

[0288] C80 Wax 是 Paraflint C80—一种费-托分馏的蜡,可得自 Moore and Munger。

[0289] Irganox 1076 是可得自 Ciba-Geigy 的酚类抗氧化剂。

[0290] Inland 纸板是高性能箱板,可得自 Inland Paper Board and Packaging Company, Rome。

[0291] 如所述数据清楚显示的,本发明的粘合剂复配物在 -10°C 和 -30°C 明显改进了粘合。

[0292] 这里描述的所有文献通过引用结合在这里,包括任何优先权文件和 / 或测试方法。虽然已举例说明和描述了本发明的形式,但如从前述一般性说明和具体的实施方案可以清楚理解的,在不偏离本发明精神和范围的条件下可做出各种改变。因此,本发明不被所述举例说明和描述所限制。

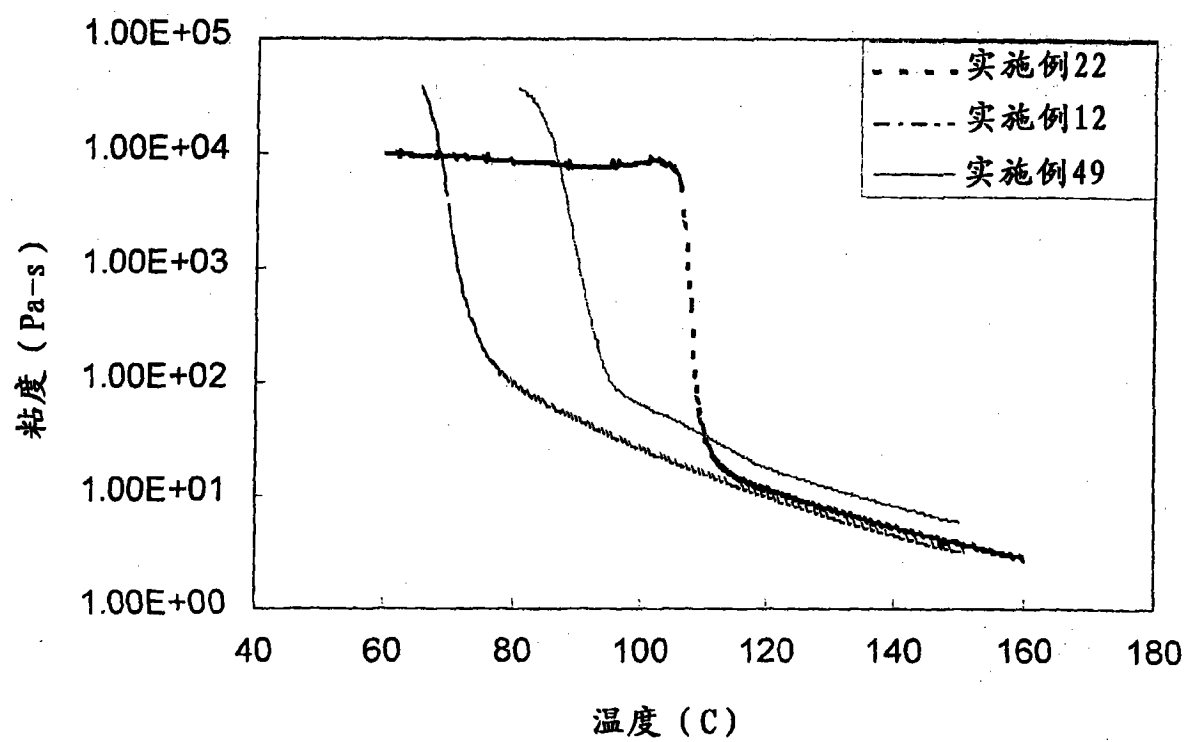


图 1