



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101855267 A

(43) 申请公布日 2010.10.06

(21) 申请号 200880115562.3

代理人 吴培善

(22) 申请日 2008.09.03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 63/00 (2006.01)

60/971,438 2007.09.11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.05.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/075092 2008.09.03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/035885 EN 2009.03.19

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 奥拉夫·亨希克

加布里埃尔·戈瑟尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

组合物以及由其制备的制品

(57) 摘要

本发明提供了一种组合物,其中包括包含下列物质混合物混合物的反应产物:A)至少一种通过基于乙烯的聚合物与至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物反应形成的官能化基于乙烯的聚合物;B)至少一种基于乙烯的聚合物;C)至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物;其中基于组合物总重量,该组合物包含0.05wt%至1.0wt%一种或多种接枝的含酸酐化合物和/或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

1. 一种组合物,包括含有下列物质的混合物的反应产物:

A) 至少一种官能化基于乙烯的聚合物,其通过基于乙烯的聚合物与至少一种含酸酐化合物和 / 或至少一种含羧酸化合物反应形成;

B) 至少一种基于乙烯的聚合物;

C) 至少一种含酸酐化合物和 / 或至少一种含羧酸化合物;和

其中基于组合物总重量,该组合物包含 0.05wt% 至 1.0wt% 的一种或多种接枝的含酸酐化合物和 / 或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

2. 权利要求 1 的组合物,其中组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物通过固相接枝反应形成。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物由熔体指数 (I2) 大于或等于 10g/10min 的基于乙烯的聚合物形成。

4. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 A 存在量为 3wt% 至 20wt%,基于组合物总重量。

5. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物具有 0.91g/cc 至 0.96g/cc 的密度。

6. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物具有 0.1g/10min 至 10g/10min 的熔体指数 (I2)。

7. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物由乙烯均聚物形成。

8. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 B 的至少一种基于乙烯的聚合物是基于乙烯的互聚物,其具有 0.91g/cc 至 0.93g/cc 的密度。

9. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 B 的存在量大于或等于 40wt%,基于组合物总重量。

10. 前述权利要求中任一项的组合物,其中组分 B 的基于乙烯的聚合物是乙烯 / α -烯烃互聚物。

11. 权利要求 10 的组合物,其中所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

12. 权利要求 10 或 11 的组合物,其中所述乙烯 / α -烯烃互聚物是非均匀支化互聚物。

13. 权利要求 10 或 11 的组合物,其中所述乙烯 / α -烯烃互聚物是均匀支化线性互聚物或均匀支化基本线性互聚物。

14. 前述权利要求中任一项的组合物,其中基于组合物总重量,所述组合物包括 0.1wt% 至 0.8wt% 一种或多种接枝的含酸酐化合物和 / 或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

15. 前述权利要求中任一项的组合物,其中基于组合物总重量,所述组合物包括 0.2wt% 至 0.5wt% 一种或多种接枝的含酸酐化合物和 / 或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

16. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述至少一种含酸酐化合物是马来酸酐。

17. 前述权利要求中任一项的组合物,进一步包括至少一种基于乙烯的互聚物或至少一种基于丙烯的互聚物。

18. 权利要求 17 的组合物,其中所述基于乙烯的互聚物或基于丙烯的互聚物存在的量

为 10wt% 至 50wt%，基于组合物总重量。

19. 权利要求 17 或 18 的组合物，其中所述组合物进一步包括基于丙烯的互聚物。

20. 权利要求 19 的组合物，其中所述基于丙烯的互聚物是丙烯 / 乙烯互聚物。

21. 权利要求 19 的组合物，其中所述基于丙烯的互聚物是丙烯 / α -烯烃互聚物。

22. 权利要求 21 的组合物，其中所述 α -烯烃选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

23. 权利要求 17 或 18 的组合物，其中所述组合物进一步包括基于乙烯的互聚物。

24. 权利要求 23 的组合物，其中所述基于乙烯的互聚物是乙烯 / α -烯烃互聚物。

25. 权利要求 24 的组合物，其中所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

26. 前述权利要求中任一项的组合物，其中所述混合物进一步包括至少一种基于乙烯的互聚物或至少一种基于丙烯的互聚物。

27. 权利要求 26 的组合物，其中基于乙烯的互聚物或基于丙烯的互聚物存在量为 10wt% 至 50wt%，基于组合物总重量。

28. 权利要求 26 或 27 的组合物，其中所述混合物进一步包括基于乙烯的聚合物。

29. 权利要求 28 的组合物，其中所述基于乙烯的聚合物是基于乙烯的互聚物。

30. 权利要求 29 的组合物，其中所述基于乙烯的互聚物是乙烯 / α -烯烃互聚物。

31. 权利要求 30 的组合物，其中所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

32. 权利要求 30 或 31 的组合物，其中所述乙烯 / α -烯烃互聚物进一步包括二烯烃。

33. 权利要求 26 或 27 的组合物，其中所述混合物进一步包括基于丙烯的互聚物。

34. 权利要求 33 的组合物，其中所述基于丙烯的互聚物是丙烯 / 乙烯互聚物。

35. 权利要求 33 的组合物，其中所述基于丙烯的互聚物是丙烯 / α -烯烃互聚物。

36. 权利要求 35 的组合物，其中所述 α -烯烃选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

37. 前述权利要求中任一项的组合物，其中所述组合物具有 0.88g/cc 至 0.91g/cc 的密度。

38. 前述权利要求中任一项的组合物，进一步包括一种或多种添加剂。

39. 权利要求 38 的组合物，其中所述一种或多种添加剂选自抗氧化剂、紫外线稳定剂、加工助剂、彩色颜料、填料和其组合。

40. 一种制品，包括至少一个由前述权利要求中任一项的组合物形成的组件。

41. 权利要求 40 的制品，其中所述制品是粘合剂、管道、薄膜、土工膜、模压制品、汽车部件、鞋类部件、涂层或泡沫层压体、汽车覆盖件、屋顶构造制品、粉末涂层、粉末中空模塑、计算机部件、人造革、人造草皮、纤维、涂层纤维或织物。

42. 权利要求 40 的制品，其中所述制品是挤出片材之间的连接层、挤出薄膜之间的连接层、挤出型材之间的连接层、流延片材之间的连接层、流延薄膜之间的连接层或流延型材之间的连接层。

43. 一种粘合剂，包括至少一种由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的组分。

44. 一种管道，包括至少一种由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的组分。

45. 一种薄膜，包括至少一个由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的层。

46. 一种挤出片材，包括至少一个由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的层。

47. 一种涂布基材，其中所述基材由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成。

48. 一种分散体，包括权利要求 1-39 中任何一项的组合物。

49. 一种注塑制品,包括至少一种由权利要求 1-39 中任何一项组合物形成的成分。
50. 一种层压结构,包括第一层和第二层,其中第一层由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成,和其中第二层由包括极性聚合物的组合物形成。
51. 一种模制品,包括第一组件和第二组件,其中第一组件由包括极性聚合物的组合物形成,和其中第二组件由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成。
52. 一种鞋类制品,包括至少一个由权利要求 1-39 中任何一项组合物形成的组件。
53. 一种热成形片材,包括至少一种由权利要求 1-39 任何一项的组合物形成的层。
54. 一种汽车部件,包括至少一个由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的层。
55. 人造革,包括至少一种由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的成分。
56. 人造草皮,包括至少一种由权利要求 1-39 中任何一项的组合物形成的成分。

组合物以及由其制备的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 9 月 11 日提交的美国临时申请号 60/971,438 的优先权,此处全部引用作为参考。

技术领域

[0003] 本发明提供了一种组合物,其包括包含下列物质的混合物的反应产物:A) 至少一种官能化基于乙烯的聚合物,其通过基于乙烯的聚合物与至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物反应形成;B) 至少一种基于乙烯的聚合物;和C) 至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物。该组合物适合用作作用于多层管道和其它制品的粘合剂。

背景技术

[0004] 通常用于包含铝层的多层管道的粘合剂在管道生产后最初表现出高剥离强度,但是在 2500 小时的温度循环试验后剥离强度明显降低。因此需要一种组合物,它可以用作用于多层管道生产的粘合剂,并在管道层之间,特别是在由基于乙烯的聚合物形成的层和由金属例如铝形成的层之间,提供改善的长时间剥离强度和剥离强度保持性。

[0005] 国际公开号 WO 01/55275 公开了一种层压薄膜,包括至少一个结构层、至少一个粘合剂层和任选至少一个阻挡层,通过高速或快速猝灭成膜过程生产。所述粘合剂层由包括下列物质的组合物形成:a) 聚乙烯,选自常规高密度聚乙烯、常规中密度聚乙烯、常规线性低密度聚乙烯、常规极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯及其共混物;b) 基于 a)+b)+c) 总重量,5wt%至 35wt%酸接枝的基本线性聚乙烯;和 c) 任选至多 30wt%的烃类弹性体。所述酸接枝剂是不饱和羧酸或其衍生物,并且接枝水平是使得总组合物(a)+(b)+(c)中接枝剂总量是 0.01wt%至 3wt%。

[0006] 日本公开号 08-208915(摘要)公开了一种粘合剂聚乙烯组合物,通过在熔融捏和条件以及引发剂的存在下,将不饱和羧酸接枝到一种组合物上制备,该组合物包括 99wt%-40wt%乙烯/ α -烯烃互聚物(A)和 1wt%-60wt%线性低密度聚乙烯(B)。通过在单点催化剂(IV 或 V 族过渡金属的茂金属化合物与有机铝化合物和离子化合物的组合物)的存在下,使乙烯与 α -烯烃共聚合获得组分 A。通过在齐格勒或铬催化剂的存在下,使乙烯与 α -烯烃共聚合制备组分 B。可以将所述组合物与乙烯/丙烯共聚物橡胶进一步混合,以形成第二组合物,它具有改善的低温性能,并可以用于涂布电缆和钢管。

[0007] 美国专利 4,684,576 公开了高密度聚乙烯的琥珀酸或琥珀酸酐接枝物,它与未接枝的线性低密度聚乙烯和未接枝的低密度聚乙烯共混形成具有有用的粘合性质的共混物。分别通过将马来酸或马来酸酐接枝到高密度聚乙烯上提供所述琥珀酸或琥珀酸酐基团。该参考文献还公开了共混物在多种金属和聚合物上的层压体。

[0008] 欧洲专利申请号 EP 1316598A1 公开了一种包括下列物质的粘合剂聚合物组合物:a) 总组合物的 40wt%至 97wt%的非弹性聚乙烯,和 b) 弹性体。在使用单点催化剂的方法中生产组分 a),并用酸接枝剂接枝组分 a)、或组分 a)和 b)。所述参考文献还公

开了一种多层管道,其包括包含所述粘合剂聚合物组合物的粘合剂层。优选的弹性体包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(ethylenemethylmethacrylate)、乙烯-丙烯酸丙酯和乙烯-丙烯酸丁酯。

[0009] 欧洲专利申请号 EP 0896044A1 公开了一种粘合剂树脂组合物,其包含至少部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳香族乙烯基无规共聚物,并具有 0.01wt% 至 30wt% 接枝量的不饱和羧酸或其衍生物。该参考文献还公开了一种层压体,包括:(i) 聚酯树脂层或聚碳酸酯层,(ii) 由上述粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层,和 (iii) 皂化烯烃/醋酸乙烯酯共聚物层。

[0010] 美国专利 6,617,019 公开了一种用于金属基材例如钢的复合材料保护涂层,其用于制造金属管道或导管。当施加至扁平的金属表面时,所述涂层通过冷成型方法例如生产肋钢管道中使用的那些方法保持与金属的粘合。所述涂层相似于在两个粘合剂膜之间夹入增强材料层的夹层结构。粘合剂层可以由乙烯和丙烯酸的共聚物或羟基-苯氧基醚聚合物形成。其它合适的聚合物包括使用反应性羧酸酐改性的乙烯均聚物和互聚物。

[0011] 欧洲专利申请号 0791628A1 公开了一种粘合剂组合物,包括特定接枝、长链支化的乙烯- α -烯烃共聚物,和增粘剂、或特定的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,其密度、MFR、结晶度和接枝率在特定范围内。一种包括增粘剂的组合物可以用于层压体,并且具有优异的粘合强度,甚至在高温环境中也如此。本发明还提供一种粘合剂组合物,其包括接枝长链乙烯- α -烯烃共聚物和烯属弹性体。该组合物可以用作薄膜层,其用于粘合金属或高极性物质。

[0012] 仍然需要与铝和聚乙烯具有改善的粘性保持性的粘合剂。这中需要在包括聚烯烃层和金属层的多层管道中,例如在用于热水应用的管道中是关键。此外需要在温度周期变化后具有改善粘性和剥离强度,并且具有改善的可靠性和较好的长期性能的管道。还需要可以用混合挤出方法、固相接枝方法和/或反应挤出方法生产的粘合剂。用下述发明满足一些上述需要或其它需要。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供了一种组合物,包括包含下列物质的混合物的反应产物:

[0015] A) 至少一种官能化基于乙烯的聚合物,其通过基于乙烯的聚合物与至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物反应形成;

[0016] B) 至少一种基于乙烯的聚合物;

[0017] C) 至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物;

[0018] 其中基于组合物总重量,所述组合物包含 0.05wt% 至 1.0wt% 的一种或多种接枝的含酸酐化合物和/或一种或多种含羧酸化合物。

具体实施方式

[0019] 组合物

[0020] 正如以上的讨论,本发明提供了一种组合物,包括包含下列物质的混合物的反应产物:

[0021] A) 至少一种官能化基于乙烯的聚合物,其通过基于乙烯的聚合物与至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物反应形成;

[0022] B) 至少一种基于乙烯的聚合物；

[0023] C) 至少一种含酸酐化合物和 / 或至少一种含羧酸化合物；

[0024] 其中基于组合物总重量,所述组合物包含 0.05wt% 至 1.0wt% 的一种或多种接枝的含酸酐化合物和 / 或一种或多种含羧酸化合物。

[0025] 在一个实施方式中,使用反应挤出方法,并优选使用挤出机,使所述组分反应。

[0026] 另一个实施方式中,组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物通过固态的基于乙烯的聚合物与至少一种含酸酐化合物和 / 或至少一种含羧酸化合物反应形成。

[0027] 另一个实施方式中,组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物由熔体指数 (I2) 大于或等于 10g/10min,优选大于或等于 15g/10min,更大于或等于 20g/10min 的基于乙烯的聚合物形成。另一个实施方式中,组分 A 的官能化基于乙烯的聚合物具有 10g/10min 至 200g/10min 的熔体指数 (I2)。

[0028] 另一个实施方式中,组分 A 存在量为 3wt% 至 20wt%,优选 5wt% 至 15wt%,基于所述混合物总重量。

[0029] 另一个实施方式中,组分 A 存在量为 3wt% 至 20wt%,优选 5wt% 至 15wt%,基于所述组合物总重量。

[0030] 另一个实施方式中,组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物具有 0.91g/cc 至 0.96g/cc,优选 0.92g/cc 至 0.96g/cc 的密度。

[0031] 另一个实施方式中,组分 A 的至少一种官能化基于乙烯的聚合物具有 0.1g/10min 至 10g/10min 的熔体指数 (I2)。

[0032] 另一个实施方式中,组分 A 的官能化基于乙烯的聚合物由乙烯均聚物形成。另一个实施方式中,所述乙烯均聚物具有大于或等于 0.94g/cc,优选大于或等于 0.95g/cc 的密度。

[0033] 另一个实施方式中,组分 A 的官能化基于乙烯的聚合物通过熔体指数 (I2) 大于或等于 10g/10min,优选大于或等于 15g/10min,更优选大于或等于 20g/10min 的基于乙烯的聚合物在固态反应形成。另一个实施方式中,使基于乙烯的聚合物与 1wt% 至 3wt% 马来酸酐反应,基于组合物总重量。另一个实施方式中,所述基于乙烯的聚合物是乙烯均聚物。另一个实施方式中,所述乙烯均聚物具有大于或等于 0.94g/cc,优选大于或等于 0.95g/cc 的密度。

[0034] 所述组分 A 的官能化基于乙烯的聚合物可以包括本申请描述的两个或更多个实施方式的组合。

[0035] 另一个实施方式中,组分 B 的至少一种基于乙烯的聚合物是密度为 0.91g/cc 至 0.93g/cc 的基于乙烯的互聚物。

[0036] 另一个实施方式中,组分 B 存在量大于或等于 40wt%,优选大于或等于 45wt%,更优选大于或等于 50wt%,基于混合物的总重量。

[0037] 另一个实施方式中,组分 B 存在量大于或等于 40wt%,优选大于或等于 45wt%,更优选大于或等于 50wt%,基于组合物的总重量。

[0038] 另一个实施方式中,组分 B 基于乙烯的互聚物是乙烯 / α -烯烃互聚物。另一个实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。另一个实施方式中,所述乙烯 / α -烯烃互聚物是非均匀支化的互聚物。另一个实施方式中,所述乙烯 / α -烯烃互聚

物是均匀支化线性互聚物或均匀支化基本线性互聚物。

[0039] 另一个实施方式中,组分B是乙烯/ α -烯烃互聚物,其密度低于或等于0.93g/cc,优选低于或等于0.92g/cc,更优选低于或等于0.91g/cc。另一个实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有大于或等于0.85g/cc,优选大于或等于0.86g/cc,更优选大于或等于0.87g/cc的密度。

[0040] 另一个实施方式中,组分B是乙烯/ α -烯烃互聚物,其密度为0.85g/cm³至0.93g/cm³,或0.86g/cm³至0.92g/cm³,或0.87g/cm³至0.91g/cm³。

[0041] 另一个实施方式中,组分A的熔体指数(I2)大于组分B的熔体指数(I2);分别根据ASTM D-1238-04测量。

[0042] 另一个实施方式中,基于组合物总重量,所述组合物包括0.05wt%至1.0wt%一种或多种接枝的含酸酐化合物和/或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

[0043] 另一个实施方式中,基于组合物总重量,所述组合物包括0.1wt%至0.8wt%一种或多种接枝的含酸酐化合物和/或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

[0044] 另一个实施方式中,基于组合物总重量,所述组合物包括0.1wt%至0.5wt%一种或多种接枝的含酸酐化合物和/或一种或多种接枝的含羧酸化合物。

[0045] 另一个实施方式中,组分C的至少一种含酸酐化合物是马来酸酐。在优选的实施方式中,组分C是马来酸酐。

[0046] 另一个实施方式中,所述组合物进一步包括至少一种基于乙烯的互聚物或至少一种基于丙烯的互聚物。另一个实施方式中,基于乙烯的互聚物或所述基于丙烯的互聚物量为10wt%至50wt%,优选15wt%至45wt%,更加优选20wt%至40wt%,基于所述混合物的总重量。

[0047] 另一个实施方式中,所述组合物进一步包括至少一种基于乙烯的互聚物或至少一种基于丙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于乙烯的互聚物或基于丙烯的互聚物存在量为10wt%至50wt%,优选15wt%至45wt%,更优选20wt%至40wt%,基于所述组合物的总重量。

[0048] 另一个实施方式中,所述组合物进一步包括基于丙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于丙烯的互聚物为丙烯/乙烯互聚物。另一个实施方式中,所述基于丙烯的互聚物为丙烯/ α -烯烃互聚物。另一个实施方式中,所述 α -烯烃选自1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0049] 另一个实施方式中,所述组合物进一步包括基于乙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于乙烯的互聚物为乙烯/ α -烯烃互聚物。另一个实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0050] 另一个实施方式中,所述混合物进一步包括至少一种基于乙烯的互聚物或至少一种基于丙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于乙烯的互聚物或基于丙烯的互聚物存在的量为10wt%至50wt%,优选15wt%至45wt%,更优选20wt%至40wt%,基于所述混合物的总重量。

[0051] 另一个实施方式中,所述混合物进一步包括至少一种基于乙烯的互聚物或至少一种基于丙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于乙烯的互聚物或基于丙烯的互聚物存在的量为10wt%至50wt%,优选15wt%至45wt%,更加优选20wt%至40wt%,基于所述组

合物的总重量。

[0052] 另一个实施方式中,所述混合物进一步包括基于乙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于乙烯的互聚物为乙烯/ α -烯烃互聚物。另一个实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。另一个实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物进一步包括二烯烃。

[0053] 另一个实施方式中,所述混合物进一步包括基于丙烯的互聚物。另一个实施方式中,所述基于丙烯的互聚物为丙烯/乙烯互聚物。另一个实施方式中,所述基于丙烯的互聚物为丙烯/ α -烯烃互聚物。另一个实施方式中,所述 α -烯烃选自1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0054] 在优选的实施方式中,组分A存在的量为3wt%至20wt%,优选5wt%至15wt%,基于所述混合物的总重量。另一个实施方式中,组分B存在的量为40wt%至85wt%,优选45wt%至80wt%,更优选50wt%至75wt%,基于所述混合物的总重量。本发明组合物可以具有两个或更多个这些实施方式的组合。

[0055] 在优选的实施方式中,组分A存在量为3wt%至20wt%,优选5wt%至15wt%,基于所述组合物的总重量。另一个实施方式中,组分B存在的量为40wt%至85wt%,优选45wt%至80wt%,更优选50wt%至75wt%,基于所述组合物的总重量。本发明组合物可以具有两个或更多个这些实施方式的组合。

[0056] 另一个实施方式中,通过密度大于或等于0.94g/cc、优选大于或等于0.95g/cc的高密度聚乙烯均聚物反应形成组分A。另一个实施方式中,组分B为非均匀的支化线性乙烯/ α -烯烃互聚物,密度为0.91g/cc至0.93g/cc。另一个实施方式中, α -烯烃选自1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。本发明的组合物可以具有两个或更多个这些实施方式的组合。

[0057] 另一个实施方式中,用于组分A的基于乙烯的聚合物具有大于或等于10g/10min,优选大于或等于15g/10min,更优选大于或等于20g/10min的熔体指数(I2)。另一个实施方式中,用于组分A的基于乙烯的聚合物具有0.91g/cc至0.97g/cc,优选0.94g/cc至0.965g/cc的密度。另一个实施方式中,在固态接枝方法中,使用至少一种含酸酐化合物和/或至少一种含羧酸化合物接枝用于组分A的基于乙烯的聚合物。另一个实施方式中,基于乙烯的聚合物为高密度聚乙烯均聚物,密度大于或等于0.94g/cc,优选大于或等于0.95g/cc。本发明组合物可以具有两个或更多个这些实施方式的组合。

[0058] 另一个实施方式中,所述组合物具有0.875g/cc至0.920g/cc,优选0.88g/cc至0.91g/cc的密度。

[0059] 另一个实施方式中,所述组合物进一步包括一种或多种添加剂。另一个实施方式中,所述一种或多种添加剂选自抗氧化剂、紫外线稳定剂、加工助剂、彩色颜料、填料和其组合物。

[0060] 可以用固相接枝方法和反应性挤出法形成本发明组合物。固相接枝方法和反应性挤出法各自公开于登记号:102007043972.7(德国专利局),提交日2007年9月11日,此处全部引入作为参考。

[0061] 本发明组合物可以包括一种或多种另外的添加剂,包括但不限于主抗氧化剂或辅助抗氧化剂、紫外线稳定剂、加工助剂、彩色颜料、填料、加工油剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、滑爽剂、阻燃剂、增塑剂、润滑剂、稳定剂、烟雾抑制剂、粘度控制剂、

防粘连剂、脱模剂、阻燃剂、耐磨添加剂和耐刮擦添加剂、抗微生物剂、抗静电剂和交联剂。通常本发明组合物包含一种或多种稳定剂,例如抗氧化剂,例如 Irganox™ 1010、Irganox™ 1330 和 Irgafos™ 168,全部由 CibaSpecialty Chemicals 提供。通常在挤出或其它熔融加工之前,使用一种或多种稳定剂处理聚合物。

[0062] 本发明组合物的组分可以包括此处公开两个或更多个实施方式的组合。

[0063] 本发明组合物可以包括此处公开两个或更多个实施方式的组合。

[0064] 用于组分 A) 的官能化基于乙烯的聚合物的基于乙烯的聚合物和用于组分 B) 的基于乙烯的聚合物

[0065] 合适的基于乙烯的聚合物包括但是不局限于高密度聚乙烯 (HDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、均匀支化线性乙烯聚合物和均匀支化基本线性乙烯聚合物(即均匀支化、长链支化乙烯聚合物)。

[0066] 合适的基于乙烯的互聚物的商品实例包括可商购的 HDPE,可商购的 LDPE, ATTANE, AFFINITY, DOWLEX, FLEXOMER, ELITE,全部可从 Dow Chemical Company 获得;以及 EXCEED 和 EXACT,可从 Exxon Chemical Company 获得。

[0067] 可用作聚烯烃树脂的高密度聚乙烯 (HDPE) 通常具有约 0.94 至约 0.97g/cc 的密度。通常在高压下,使用自由基聚合条件生产低密度聚乙烯 (LDPE)。低密度聚乙烯通常具有 0.91 至 0.94g/cc 的密度。

[0068] 线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 特征在于长链支化即使有也极少,这与传统 LDPE 相反。本领域已知生产 LLDPE 的方法,可得到商品级该聚烯烃树脂。通常,使用齐格勒-纳塔催化剂系统在气体相流化床反应器或液相溶液处理反应器中生产 LLDPE。

[0069] 线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、均匀支化线性乙烯互聚物或均匀支化基本线性乙烯互聚物通常在其中聚合至少一种 α -烯烃。此处使用的术语“互聚物”表示所述聚合物可以共聚物、三元共聚物或任何具有多于一种聚合单体的聚合物。可用于与乙烯共聚产生互聚物的单体包括 C₃-C₂₀ α -烯烃,特别是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯和 1-辛烯。特别优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0070] 线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 为非均匀的线性乙烯互聚物。非均匀的线性乙烯互聚物包括乙烯和一种或多种 C₃ 至 C₈ α -烯烃的互聚物。可以使用齐格勒-纳塔催化剂体系制备非均匀的乙烯互聚物。与均匀线性乙烯互聚物和均匀基本上线性乙烯互聚物相比, α -烯烃的共聚合产生的分子量分布和短链支化分布相对宽阔。可以使用齐格勒-纳塔催化剂,以溶液、淤浆或气相方法生产非均匀的线性乙烯共聚物,这是本领域熟练技术人员已知的。例如,参见美国专利号 4,339,507,此处全部并入作为参考。合适的聚合物实例包括但是不局限于基于乙烯的聚合物,例如 DOWLEX 聚合物和 FLEXOMER 聚合物。

[0071] 非均匀的支化乙烯/ α -烯烃互聚物支化分布与均匀支化乙烯/ α -烯烃互聚物的差别主要在于它们的支化分布。例如,非均匀支化 LLDPE 聚合物具有支化分布,包括高度支化部分(类似于极低密度聚乙烯)、中度支化部分(类似于中度支化聚乙烯)和基本上线性部分(类似于线性均聚物聚乙烯)。生产非均匀的支化乙烯聚合物的生产工艺的其它实例描述于美国专利号 3,914,342(Mitchell) 和美国专利号 4,076,698(Anderson 等人),此处均全部引入作为参考。

[0072] 美国专利 4,314,912 (Lowery 等人)、美国专利 4,547,475 (Glass 等人) 和美国专利 4,612,300 (Coleman, III) 中公开了适用于制备非均匀互聚物的催化剂实例。适用于生产均匀互聚物的催化剂实例公开于美国专利 5,026,798 和 5,055,438 (Canich); 美国专利 3,645,992 (Elston); 美国专利 5,017,714 (Welborn); 和美国专利 4,076,698 (Anderson)。

[0073] 术语“均匀”和“均匀支化”用于这样乙烯/ α -烯烃互聚物,其中 α -烯烃共聚单体随机分布在指定聚合物分子内,全部聚合物分子具有相同或基本上相同的乙烯与共聚单体比例。可以用于本发明实践的均匀支化乙烯互聚物包括线性乙烯互聚物,基本上线性乙烯互聚物。

[0074] 均匀支化线性乙烯互聚物包括缺乏长链支化但是有短支链的乙烯聚合物,其得自聚合成为互聚物的共聚单体,并且在相同聚合物链内和不同聚合物链之间是均匀分布的。即均匀支化线性乙烯互聚物缺乏长链支化,正如使用均匀支化分布聚合方法生产的线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物的情况。均匀支化线性乙烯/ α -烯烃互聚物的商业实例包括由 Mitsui Chemical Company 提供的 TAFMER 聚合物和由 ExxonMobil Chemical Company 提供的 EXACT 聚合物。

[0075] 用于本发明的基本上线性乙烯互聚物描述于美国专利 5,272,236; 5,278,272; 6,054,544; 6,335,410 和 6,723,810; 将这些专利的全部内容通过参考引入本申请。基本上线性乙烯互聚物是其中共聚单体随机分布在指定互聚物分子中,其中全部互聚物分子在该互聚物内具有相同或基本上相同的乙烯/共聚单体比例。此外,基本上线性乙烯互聚物是具有长链支化的均匀支化乙烯互聚物。长支链具有与聚合物主链相同的共聚单体分布,并且可以具有与聚合物主链长度差不多相同的长度。“基本上线性”通常是指聚合物每 1000 个碳平均具有 0.01 个长支链至每 1000 个碳 3 个长支链。长支链的长度比短支链的碳长度更长,其中短支链由一个共聚单体结合到聚合物主链形成。

[0076] 某些聚合物每 1000 个碳可以取代有 0.01 个长支链至每 1000 个碳 1 个长支链,或每 1000 个碳 0.05 个长支链至每 1000 个碳 1 个长支链,或每 1000 个碳 0.3 个长支链至每 1000 个碳 1 个长支链。基本上线性聚合物的商品实例包括 ENGAGE 聚合物和 AFFINITY 聚合物(都可以从 Dow Chemical Company 获得)。

[0077] 基本上线性乙烯共聚物形成独特种类的均匀支化乙烯聚合物。它们基本上不同于已知种类的常规均匀支化线性乙烯共聚物,由 Elston 公开于美国专利 3,645,992,此外,它们与常规非均匀齐格勒-纳塔催化剂聚合的线性乙烯聚合物(例如超低密度聚乙烯(ULDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)或高密度聚乙烯(HDPE),例如使用 Anderson 等人在美国专利 4,076,698 中公开的技术生产)不是相同类型;也与高压、自由基引发、高度支化聚乙烯,例如低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物不是相同的类型。

[0078] 可用于本发明的均匀支化、基本上线性乙烯互聚物具有优异的加工性能,即使它们具有相对狭窄的分子量分布也是这样。令人惊讶地,根据 ASTM D 1238,基本上线性乙烯互聚物的熔体流速比(I_{10}/I_2)可以宽泛地变化,并且与分子量分布(M_w/M_n 或 MWD)基本上无关。该令人惊讶的性能与例如由 Elston 在 U. S. 3,645,992 中公开的常规均匀支化线性乙烯互聚物、由 Anderson 等人在 U. S. 4,076,698 中公开的非均匀支化常规齐格勒纳塔聚合线性聚乙烯互聚物完全相反。不同于基本上线性乙烯共聚物,线性乙烯(无论均匀或非均匀

支化) 具有流变性, 使得随着分子量分布增加, I_{10}/I_2 值也增加。

[0079] “长支链 (LCB)” 可以用工业中已知的传统技术测定, 例如使用 Randall 方法的 ^{13}C 核磁共振 (^{13}C NMR) (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2&3) 1989, 第 285-297 页)。两种其它方法是偶联有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法 (GPC-LALLS) 和偶联有差示粘度计检测器的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。使用这些技术用于长支链检测和其基础理论已经公开于文献中。例如, 参见 Zimm, B. H. and Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) 和 Rudin, A., 聚合物表征的现代方法, John Wiley & Sons, New York (1991) 第 103-112 页。

[0080] 与“基本上线性乙烯聚合物”相反, “线性乙烯聚合物”是指缺乏可量度或明显的长支链的聚合物, 即, 该聚合物被每 1000 个碳平均低于 0.01 个长支链取代。

[0081] 用于本发明的均匀支化乙烯聚合物优选使用差示扫描量热法 (DSC) 测量具有单一熔融峰, 与非均匀支化线性乙烯聚合物相反, 由于非均匀支化聚合物的宽阔支化分布, 它具有两个或更多个熔融峰。

[0082] 均匀支化线性乙烯共聚物是已知种类的聚合物, 其具有线性聚合物主链, 不可测量的长链支化和窄的分子量分布。该聚合物是乙烯和至少一种 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体的互聚物, 并且优选是乙烯与 C3-C20 α -烯烃的共聚物, 更优选是乙烯与丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯或 1-辛烯和更优选丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯的共聚物。

[0083] 这类聚合物公开于例如 Elston 的美国专利 3,645,992, 如上所示例如 EP 0129368、EP 0260999、美国专利 4,701,432; 美国专利 4,937,301; 美国专利 4,935,397; 美国专利 5,055,438 和 W090/07526 (此处均引入作为参考), 和已经开发出了使用茂金属催化剂生产该聚合物的方法。可以用传统聚合方法 (例如气相、淤浆、溶液和高压) 生产所述聚合物。

[0084] 本发明优选具体实施方式中, 用于组分 B 的基于乙烯的聚合物是至少一种 α -烯烃的乙烯/ α -烯烃互聚物。另一个实施方式中, 所述共聚物进一步包括至少一种二烯烃。

[0085] 在一个实施方式中, 乙烯/ α -烯烃互聚物具有小于或等于 10 和优选小于或等于 5 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0086] 共聚单体包括但是不局限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯、非共轭二烯、多烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、己二烯 (例如 1,4-己二烯)、辛二烯、苯乙烯、卤代苯乙烯、烷基取代苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烯、环烷烃 (naphthenics)、环烯 (例如环戊烯、环己烯、环辛烯) 和其混合物。通常优选使用 C3-C20 α -烯烃与乙烯共聚。优选共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯, 更优选包括丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0087] 示例性的 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯。合乎需要的 α -烯烃是 C3-C10 α -烯烃。优选, 所述 α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。示例性的共聚物包括乙烯/丙烯 (EP) 共聚物、乙烯/丁烯 (EB) 共聚物、乙烯/己烯 (EH) 共聚物、乙烯/辛烯 (EO) 共聚物、乙烯/ α -烯烃/二烯烃改性 (EAODM) 共聚物, 例如乙烯/丙烯/二烯烃改性 (EPDM) 共聚物和乙烯/丙烯/辛烯三元共聚物。优选共聚物包括 EP、EB、EH 和 EO 聚合物。

[0088] 合适的二烯烃和三烯共聚单体包括 7-甲基-1,6-辛二烯; 3,7-二甲基-1,6-辛二

烯;5,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7,11-三甲基-1,6,10-辛三烯;6-甲基-1,5-庚二烯;1,3-丁二烯;1,6-庚二烯;1,7-辛二烯;1,8-壬二烯;1,9-癸二烯;1,10-十一碳烯;降冰片烯;四环十二碳烯;或其混合物;并优选丁二烯;己二烯;和辛二烯;最优选1,4-己二烯;1,9-癸二烯;4-甲基-1,4-己二烯;5-甲基-1,4-己二烯;二环戊二烯;和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0089] 另外的不饱和共聚单体包括1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯和二环戊二烯;C8-40 乙烯基芳香族化合物包括苯乙烯、邻、间和对甲基苯乙烯、二乙烯苯、乙烯基联苯、乙烯基萘;和卤素取代 C8-40 乙烯基芳香族化合物例如氯苯乙烯和氟苯乙烯。

[0090] 另一个实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有0.1g/10min至100g/10min的熔体指数(I_2),优选0.2g/10min至50g/10min,更优选0.5g/10min至20g/10min,甚至更优选0.5g/10min至10g/10min,所述熔体指数使用ASTM D-1238(190°C,2.16kg 载荷)测定。此处包括并公开了从0.1g/10min至100g/10min的全部单独数值和子区域。

[0091] 另一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃互聚物具有小于或等于0.93g/cc,优选小于或等于0.92g/cc,更优选小于或等于0.91g/cc的密度。另一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃互聚物具有大于或等于0.85g/cc,优选大于或等于0.86g/cc,更优选大于或等于0.87g/cc的密度。

[0092] 另一个实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有0.85g/cm³至0.93g/cm³,或0.86g/cm³至0.92g/cm³,或0.87g/cm³至0.91g/cm³的密度。此处包括并公开了从0.85g/cm³至0.93g/cm³的全部单独数值和子区域。

[0093] 基于乙烯的聚合物可以具有本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0094] 乙烯/ α -烯烃互聚物可以具有本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0095] 基于丙烯的聚合物

[0096] 合适的基于丙烯的聚合物包括但是不局限于丙烯互聚物和聚丙烯的反应器共聚物(RCPP)。该丙烯互聚物可以是无规或嵌段共聚物,或丙烯基三元共聚物。

[0097] 用于与丙烯聚合的合适共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯以及4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基-1-己烯、乙烯基环己烷和苯乙烯。优选的共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0098] 任选地,基于丙烯的聚合物包括具有至少两个双键的单体,其优选是二烯或三烯。合适的二烯和三烯共聚单体包括7-甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;5,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7,11-三甲基-1,6,10-辛三烯;6-甲基-1,5-庚二烯;1,3-丁二烯;1,6-庚二烯;1,7-辛二烯;1,8-壬二烯;1,9-癸二烯;1,10-十一碳烯;降冰片烯;四环十二碳烯;或其混合物;优选丁二烯;己二烯;和辛二烯;最优选1,4-己二烯;1,9-癸二烯;4-甲基-1,4-己二烯;5-甲基-1,4-己二烯;二环戊二烯;和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0099] 另外的不饱和共聚单体包括1,3-丁二烯、降冰片二烯和二环戊二烯;C8-40 乙烯基芳香族化合物,包括苯乙烯、邻、间和对甲基苯乙烯、二乙烯苯、乙烯基二苯基、乙烯基萘;和卤素取代 C8-40 乙烯基芳香族化合物例如氯苯乙烯和氟苯乙烯。

[0100] 特别感兴趣的基于丙烯的互聚物包括丙烯/乙烯互聚物、丙烯/1-丁烯互聚物、丙烯/1-己烯互聚物、丙烯/4-甲基-1-戊烯互聚物、丙烯/1-辛烯互聚物、丙烯/乙烯/1-丁烯互聚物、丙烯/乙烯/ENB互聚物、丙烯/乙烯/1-己烯互聚物、丙烯/乙烯/1-辛烯互聚物、丙烯/苯乙烯互聚物和丙烯/乙烯/苯乙烯互聚物。

[0101] 用本领域技术手段形成合适的基于丙烯的聚合物,例如使用单点催化剂(茂金属或限定几何形状)或齐格勒纳塔催化剂。在本领域技术条件下聚合丙烯和任选的共聚单体,例如乙烯或 α -烯烃单体,例如,由Galli等人,在Angew. Macromol. Chem., 第120卷,73(1984),或由E. P. Moore等人在聚丙烯手册(Polypropylene Handbook), Hanser Publishers, New York, 1996,特别是第11-98页中公开的内容。

[0102] 优选基于丙烯的聚合物具有0.1至100g/10min的熔体流动速率(MFR),更优选0.2至50g/10min,更优选0.5至20g/10min,甚至更优选1至10g/10min,根据ASTM D 1238以230°C/2.16千克测量熔体流动速率。

[0103] 用于本发明的基于丙烯的聚合物可以具有任意的分子量分布(MWD)。用本领域技术手段形成宽或窄MWD的聚基于丙烯的聚合物。优选通过使用单点催化剂减粘裂化或生产反应堆级(非减粘裂化)或两种方法,提供具有狭窄MWD的基于丙烯的聚合物。

[0104] 基于丙烯的聚合物可以是反应器级、减粘裂化、支化或偶联,以提供增加的成核作用和结晶速度。此处使用的术语“偶联”是指流变改性的基于丙烯的聚合物,流变改性使得它们在挤出期间(例如,在即刻到环形模口之前的挤出机中)表现出熔融聚合物的耐流动性能的变化。而“减粘裂化”是链切断方向,“偶联”是交联或网络方向。作为偶联的实例,将偶联剂(例如叠氮化物)加入相对高熔体流动速率的聚丙烯聚合物,使得挤出之后,得到的聚丙烯聚合物组合物获得基本上比初始熔体流动速率更低的熔体流动速率。优选,对于偶联或支化聚丙烯,后续的MFR与初始MFR的比例低于或等于0.7:1,更优选小于或等于0.2:1。

[0105] 用于本发明的合适的支化基于丙烯的聚合物例如是可从MontellNorth America商购的商品PROFAX PF-611和PF-814。替代地,可以用本领域技术手段制备合适的支化或偶联的基于丙烯的聚合物,例如用由DeNicola等人在美国专利5,414,027中公开的过氧化物或电子束处理(在还原氧化氛围中使用高能量(离子化)辐射);EP 0190889Himont(在较低温度电子束辐照全同立构聚丙烯);美国专利5,464,907(Akzo Nobel NV);EP 0754711Solvay(过氧化物处理);和美国专利申请09/133,576,1998年8月13日提交(叠氮化物偶联剂)。这些专利/申请在此全部引入作为参考。

[0106] 合适的基于丙烯的聚合物包括VERSIFY聚合物(The Dow Chemical Company)、VISTAMAXX聚合物(ExxonMobil Chemical Co.)、LICOCENE聚合物(Clariant)、EASTOFLEX聚合物(Eastman Chemical Co.)、REXTAC聚合物(Hunstman)、ADFLEX聚合物(Basell)、BORSOFT聚合物(Borealis)、VESTOPLAST聚合物(Degussa)、Solvay's KS 4005聚丙烯共聚物;Solvay's KS 300聚丙烯三元共聚物;和可从The Dow Chemical Company获得的INSPIRE™聚合物。其它合适的聚合物包括丙烯- α -烯烃嵌段共聚物和互聚物,和其它本领域已知丙烯基嵌段共聚物和互聚物。合适的基于丙烯的聚合物包括美国临时申请号60/988,999(2007年11月19日提交)中公开的聚合物,此处引入作为参考。

[0107] 另一个实施方式中,基于丙烯的聚合物是至少一种 α -烯烃的丙烯/ α -烯烃互聚

物。另一个实施方式中,所述互聚物进一步包括至少一种二烯烃。另一个实施方式中,所述基于丙烯的互聚物为丙烯/乙烯互聚物。

[0108] 优选的共聚单体包括但是不局限于乙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、非共轭二烯、多烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、己二烯(例如1,4-己二烯)、辛二烯、苯乙烯、卤代苯乙烯、烷基取代苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烯、环烷烃、环烯(例如环戊烯、环己烯、环辛烯)和其混合物。通常并优选共聚单体是乙烯或 C_4 - C_{20} α -烯烃。优选共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯,更优选包括乙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0109] 另一个实施方式中,基于丙烯的聚合物是丙烯/ α -烯烃互聚物,其具有小于或等于5,优选小于或等于4,更优选小于或等于3的分子量分布。另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有1.1至5,或1.5至4.5,或2至4的分子量分布。此处包括并公开了约1至5的全部单独数值和子区域。

[0110] 另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有小于或等于100g/10min,优选小于或等于50g/10min,更优选小于或等于20g/10min,甚至更优选小于或等于10g/10min的熔体流动速率(MFR),熔体流动速率根据ASTM D1238以230°C/2.16千克测量。另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有大于或等于0.1g/10min,优选大于或等于0.2g/10min,更优选大于或等于0.5g/10min,甚至更优选大于或等于1g/10min的熔体流动速率(MFR),熔体流动速率根据ASTM D1238以230°C/2.16千克测量。

[0111] 另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有0.1至100g/10min,更优选0.2至50g/10min,更优选0.5至20g/10min,甚至更优选1至10g/10min的熔体流动速率(MFR),根据ASTM D1238以230°C/2.16千克测量。此处包括并公开了从0.1至100g/10min的全部单独数值和子区域。

[0112] 另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有小于或等于0.93g/cc,优选小于或等于0.91g/cc,更优选小于或等于0.89g/cc的密度。另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有大于或等于0.83g/cc,优选大于或等于0.84g/cc,更优选大于或等于0.85g/cc的密度。

[0113] 另一个实施方式中,丙烯/ α -烯烃互聚物具有0.83g/cm³至0.93g/cm³,或0.84g/cm³至0.91g/cm³,或0.85g/cm³至0.89g/cm³的密度。此处包括并公开了从0.83g/cm³至0.93g/cm³的全部单独数值和子区域。

[0114] 另一个实施方式中,基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物,具有小于或等于5,优选小于或等于4,更优选小于或等于3的分子量分布。更优选丙烯/乙烯互聚物具有1.1至5,或1.5至4.5,或2至4的分子量分布。此处包括并公开了从约1至5的全部单独数值和子区域。

[0115] 另一个实施方式中,丙烯/乙烯互聚物具有小于或等于100g/10min,优选小于或等于50g/10min,更优选小于或等于20g/10min,甚至更优选小于或等于10g/10min的熔体流动速率(MFR),根据ASTM D 1238以230°C/2.16千克测量。另一个实施方式中,丙烯/乙烯互聚物具有大于或等于0.1g/10min,优选大于或等于0.2g/10min,更优选大于或等于0.5g/10min,甚至更优选大于或等于1g/10min的熔体流动速率(MFR),根据ASTM D 1238以230°C/2.16千克测量。

[0116] 另一个实施方式中, 丙烯 / 乙烯互聚物具有 0.1 至 100g/10min, 更优选 0.2 至 50g/10min, 更优选 0.5 至 20g/10min, 甚至更优选 1 至 10g/10min 的熔体流动速率 (MFR), 根据 ASTM D 1238 以 230°C / 2.16 千克测量。此处包括并公开了从 0.1 至 100g/10min 的全部单独数值和子区域。

[0117] 另一个实施方式中, 丙烯 / 乙烯互聚物具有小于或等于 0.93g/cc, 优选小于或等于 0.91g/cc, 更优选小于或等于 0.89g/cc 的密度。另一个实施方式中, 丙烯 / 乙烯互聚物具有大于或等于 0.83g/cc, 优选大于或等于 0.84g/cc, 更优选大于或等于 0.85g/cc 的密度。

[0118] 另一个实施方式中, 丙烯 / 乙烯互聚物具有 0.83g/cm³ 至 0.93g/cm³ 的密度, 或 0.84g/cm³ 至 0.91g/cm³, 或 0.85g/cm³ 至 0.89g/cm³。此处包括并公开了从 0.83g/cm³ 至 0.93g/cm³ 的全部单独数值和子区域。基于丙烯的聚合物可以具有本申请所述的两个或更多个合适具体实施方式的组合。

[0119] 基于丙烯的互聚物可以具有本申请所述的两个或更多个合适具体实施方式的组合。

[0120] 丙烯 / α -烯烃互聚物可以具有本申请所述的两个或更多个合适具体实施方式的组合。

[0121] 丙烯 / 乙烯互聚物可以具有本申请所述的两个或更多个合适具体实施方式的组合。

[0122] 用于制备组分 A) 和组分 C) 的含酸酐化合物、含羧酸化合物和引发剂

[0123] 可以将多种可基团接枝物料单独, 或作为相对短的接枝物连接至聚合物。这些物类包括但是不局限于马来酸酐、马来酸二丁酯、马来酸二环己酯、马来酸二异丁酯、马来酸二-十八烷基酯、N-苯基马来酰亚胺、柠康酐、四氢化对苯二甲酸酐、溴马来酸酐、氯马来酸酐、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、烯基丁二酸酐、马来酸、富马酸、富马酸二乙酯、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、和这些化合物各自的酯、酰亚胺、盐和狄尔斯-阿德尔反应加成物。

[0124] 热接枝方法是一种反应方法, 然而可以使用其它接枝方法, 例如光引发, 包括各种形式的辐射、电子束或氧化还原自由基产生。

[0125] 还可以在末端不饱和基团 (例如乙烯基) 或内部不饱和基团 (当聚合物中存在该基团时) 发生功能化。

[0126] 在优选的实施方式中, 用马来酸酐接枝基于烯烃的聚合物。该马来酸酐接枝的基于烯烃的聚合物可以包含或不包含少量的水解产物和 / 或其它衍生物。

[0127] 另一个实施方式中, 组合物接枝反应中使用的马来酸酐量小于或等于 10phr (份每百份, 基于基于烯烃的聚合物的重量), 优选低于 5phr, 更优选 0.05 至 10phr, 甚至更优选 0.05 至 5phr。此处包括并公开了从 0.05phr 至 100phr 的全部单独数值和子区域。

[0128] 另一个实施方式中, 用于接枝反应的引发剂量小于或等于 10 毫摩尔基团每 100 克基于烯烃的聚合物, 优选小于或等于 6 毫摩尔基团每 100 克基于烯烃的聚合物, 更优选小于或等于 3 毫摩尔基团每 100 克基于烯烃的聚合物。此处包括并公开了从 0.01 毫摩尔至 10 毫摩尔基团每 100 克基于烯烃的聚合物的全部单独数值和子区域。

[0129] 另一个实施方式中, 按照滴定分析测定, 接枝于基于烯烃的聚合物的马来酸酐成

分量大于 0.05wt% (基于组合物重量)。另一个实施方式中,该量大于 0.1wt%,另一个实施方式中,该量大于 0.15wt%。在优选的实施方式中,接枝 0.05wt%至 2.0wt%的马来酸酐。本发明范围内考虑并公开了大于 0.05wt%的全部单独数值和子区域。

[0130] 另一个实施方式中,接枝聚合物包括 0.05wt%至 1wt%接枝马来酸酐,基于组合物总重量。

[0131] 通常在自由基引发剂例如过氧化物和偶氮类化合物等的存在下,可以用任何传统方法或通过电离辐射将马来酸酐以及许多其它含不饱和杂原子的物类接枝到聚合物上。有机引发剂优选是例如任何一种过氧化物引发剂,例如过氧化异丙苯、二叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、氢过氧化异丙苯、过氧化辛酸叔丁酯、甲基乙基酮过氧化物、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)-3-己炔、月桂基过氧化物和过醋酸叔丁酯。合适的偶氮化合物是 2,2'-偶氮二(异丁腈)。有机引发剂在不同温度具有不同的反应性,并可以产生不同类型的用于接枝的自由基。本领域熟练技术人员可以根据接枝条件需要选择合适的有机引发剂。

[0132] 接枝方法中采用的引发剂量和类型、马来酸酐的量,以及反应条件包括温度、时间、剪切力、环境、添加剂、稀释剂等可以影响马来酸化聚合物的最终结构。例如,马来酸酐/琥珀酸酐、其低聚物和其衍生物包括水解产物接枝到接枝聚合物上的水平可能受上述因素的影响。此外,支化的程度和类型以及交联的量也可能受反应条件和浓度的影响。通常,优选使马来酸化处理期间的交联最小化。得到的结构随后将影响最终产品的性能和用途。通常,采用的引发剂和马来酸酐量不能超出官能化聚合物和其后续使用的需要,确定采用的引发剂和马来酸酐量是为了提供所需马来酸化水平和所需熔体流动。

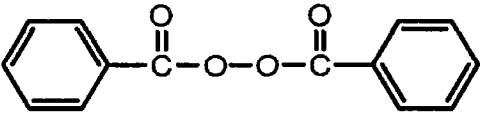
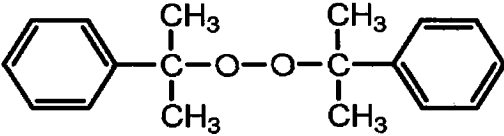
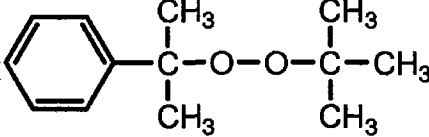
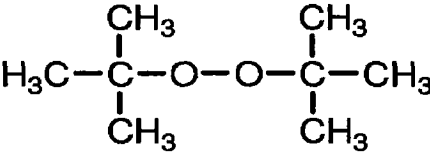
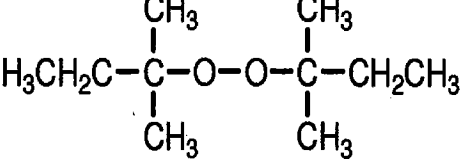
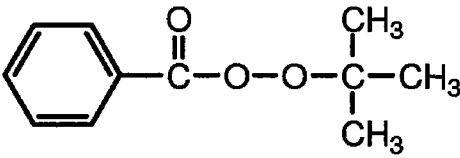
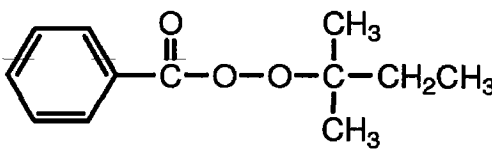
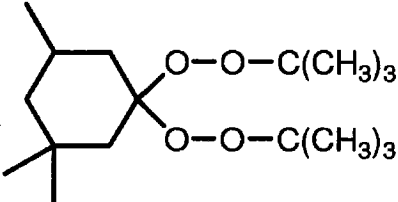
[0133] 应该在最大化聚合物主链上接枝并最小化副反应例如接枝剂的均聚(它没有接枝到烯烃共聚物上)的条件下进行接枝反应。可以以熔体、溶液、固态、溶胀状态等进行接枝反应。可以在多种设备中进行马来酸化作用,例如但是不限于双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、Brabenders、间歇式反应器等。

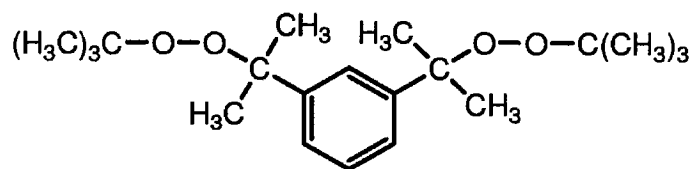
[0134] 本发明另外的具体实施方式提供了接枝有其它含羰基化合物的基于烯烃的聚合物。一个实施方式中,使用与如上所述接枝马来酸酐的基于烯烃的聚合物相同或类似量的接枝化合物和引发剂制备这些接枝的基于烯烃的聚合物。另一个实施方式中,这些接枝的基于烯烃的聚合物包含与如上所述接枝马来酸酐相同或类似含量的接枝化合物。

[0135] 另外的含羰基化合物包括但是不局限于马来酸二丁酯、马来酸二环己酯、马来酸二异丁酯、马来酸双-十八烷基酯、N-苯基马来酰亚胺、柠康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、溴代马来酸酐、氯代马来酸酐、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、烯基琥珀酸酐、马来酸、富马酸、富马酸二乙酯、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、其酯、其酰亚胺、其盐和其狄尔斯-阿德耳反应加成物。

[0136] 存在几种可以通过分解形成自由基而引发接枝反应的化合物,包括含偶氮基化合物、羧基过氧酸和过氧化物、烷基氢过氧化物和二烷基过氧化物和二酰基过氧化物等。许多这些化合物和其性质已经公开(参考文献:J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 第四版, Wiley, New York, 1999 年,第 II 部分,第 1-76 页)。优选通过引发剂分解形成的物类为氧基自由基。更优选引发剂选自羧基过氧化物、过氧化缩酮、二烷基过氧化物和二酰基过氧化物。以下列出通常用于改性聚合物结构的某些更优选

引发剂。以下还给出各自化学结构和理论自由基产率。理论自由基产率是每摩尔引发剂产生自由基的理论数量。

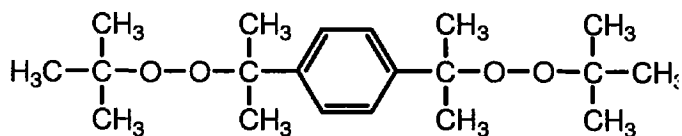
[0137]	引发剂名称	引发剂结构	理论基团产率
[0138]	过氧化苯甲酰		2
[0139]	过氧化月桂酰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
[0140]	过氧化异丙苯		2
[0141]	叔丁基 α-过氧化异丙苯		2
[0142]	二叔丁基过氧化物		2
[0143]	二叔戊基过氧化物		2
[0144]	过氧化苯甲酸叔丁基酯		2
[0145]	过氧化苯甲酸叔戊基酯		2
[0146]	1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷		4
[0147]	α, α'-双(叔丁基过氧)-1,3-二异丙苯		
[0148]			



4

[0149] α, α' -双(叔丁基过氧)-1,4-二异丙苯

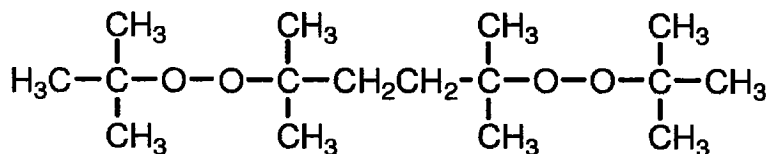
[0150]



4

[0151] 2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷

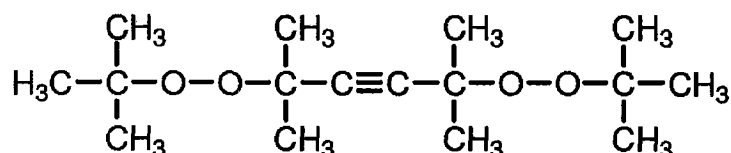
[0152]



4

[0153] 2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基-3-己炔

[0154]



4

[0155] 用途

[0156] 本发明提供了一种制品,包括至少一种由本发明组合物形成的组件。一个实施方式中,所述制品是粘合剂、管道、薄膜、土工膜 (geomembrane)、模压制品、汽车部件、鞋类元件、涂层或泡沫层压体、汽车覆盖件、屋顶构造制品、粉末涂层、粉末中空模塑、计算机部件、人造革、人造草皮、纤维、涂层纤维或织物。另一个实施方式中,所述制品是挤出片材之间的连接层、挤出薄膜之间的连接层、挤塑型材之间的连接层、流延片材之间的连接层、流延薄膜之间的连接层或流延型材。本发明制品可以包括本申请所述的两个或更多个合适具体实施方式的组合。

[0157] 本发明还提供了一种粘合剂,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。

[0158] 本发明还提供了一种管道,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。

[0159] 本发明还提供了一种薄膜,包括至少一种由本发明组合物形成的层。

[0160] 本发明还提供了一种挤出片材,包括至少一种由本发明组合物形成的层。

[0161] 本发明还提供了涂布基材,其中所述基材由本发明组合物形成。一个实施方式中,所述涂料包括至少一种添加剂,选自丙烯酸聚合物、醇酸树脂、纤维素基材料、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、醋酸乙烯树脂、环氧、多元醇、醇和其组合物。另一个实施方式中,所述涂料是水基涂料。另一个实施方式中,所述涂料是有机溶剂基涂料。所述涂料基材可以包括本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0162] 本发明还提供了一种包括本发明组合物的分散体。一个实施方式中,所述分散体

进一步包括至少一种添加剂,选自丙烯酸聚合物、醇酸树脂、纤维素基材料、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、醋酸乙烯树脂、环氧、多元醇、醇和其组合物。另一个实施方式中,所述分散体是水基分散体。另一个实施方式中,所述分散体是有机溶剂基分散体。所述分散体可以包括本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0163] 本发明还提供了一种 RH 焊接制品,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。

[0164] 本发明还提供了一种重叠注塑制品 (over molded article),包括下列物质:(a) 由包括极性聚合物的组合物形成的基材,和 (b) 由本发明组合物形成的模塑覆盖层。另一个实施方式中,极性聚合物选自聚碳酸酯 (PC)、ABS、PC/ABS 或尼龙。另一个实施方式中,重叠注塑制品是柄、把手或带形式。本发明还提供了一种重叠注塑制品,包括下列物质:(a) 由本发明组合物形成的基材,和 (b) 由包括极性聚合物的组合物形成的模塑覆盖层。另一个实施方式中,所述极性聚合物选自聚碳酸酯 (PC)、ABS、PC/ABS 或尼龙。另一个实施方式中,重叠注塑制品是柄、把手或带形式。重叠注塑制品可以包括本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0165] 本发明还提供了一种层压结构,包括第一层和第二层,其中第一层由本发明组合物形成,其中第二层由包括极性聚合物的组合物形成。在一个实施方案中,一层是泡沫形式。另一个实施方案中,一层是织物形式。另一个实施方式中,第二层由包括聚碳酸酯的组合物形成。另一个实施方式中,层压结构是遮篷、油布、汽车外层或方向盘形式。层压结构可以包括本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0166] 本发明还提供了一种注塑制品,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。

[0167] 本发明还提供了一种模制品,包括第一成分和第二成分,其中第一成分由包括极性聚合物的组合物形成,其中第二成分由本发明组合物形成。在一个实施方式中,所述制品是汽车外层、嵌花、鞋类元件、运输带、牙轮皮带、人造革或耐用消费品形式。

[0168] 本发明还提供了一种鞋类制品,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。一个实施方式中,所述制品选自鞋跟、鞋中底、鞋嵌花、重叠注塑制品、天然皮革制品、合成皮革制品、鞋帮、层压制品、涂布制品、涂布制品、长靴、凉鞋、胶套鞋、塑料鞋和其组合物。

[0169] 本发明还提供了一种热成形片材,包括至少一种由本发明组合物形成的层。

[0170] 本发明还提供了一种汽车部件,包括至少一种由本发明组合物形成的层。在一个实施方式中,所述部件是仪表板或门心板。另一个实施方式中,所述部件选自气囊、头垫、扶手、地毯垫层、缓冲器元件、立式仪表板、柔性 TP0 外层或内部装饰板。

[0171] 本发明还提供了人造革,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。

[0172] 本发明还提供了人造草皮,包括至少一种由本发明组合物形成的成分。

[0173] 本发明制品可以包括本申请所述的两个或更多个合适实施方式的组合。

[0174] 其它可能的用途是多层薄膜、多层挤压涂层、吹塑瓶、有隔层的吹塑瓶、双组分纤维、涂布钢材管和铝面板中的粘合剂层。

[0175] 另外的制品包括地毯部件;导线外皮;电缆;防护服;涂层;涂布制品;合成和天然皮革制品以及 KEVLAR 粘合剂、遮篷;油布;屋顶构造制品(例如环氧化物粘合剂、全部屋顶用途的聚氨酯或基于丙烯酸类的基材,例如绝缘粘结剂、液态屋面材料、门面密封剂、伸缩接头、湿式房间密封剂、斜屋顶、丙烯酸类粘合层顶、沥青粘结剂和 PUR 粘合的磨光面(refurbishment));方向盘;粉末涂层;粉末中空模塑;耐用消费品;柄;把手;计算机部

件；带；嵌花 (appliques)；传送带或牙轮皮带；润滑剂和机油元件；纤维；多种尺寸的薄膜、薄膜覆盖物；织物；注塑物件，例如注塑玩具，包括可涂布玩具；人造草皮；旋转流延模塑（通常各自粒径低于 950 微米）、耐用消费品、柄、把手、带，织物 / 聚氨酯 (PU) 泡沫层压材料（例如嵌花和鞋类）粘合剂（热熔或其它粘合剂），用于用于将耐磨层粘合至挤压制品、雨衣和类似的防护服。

[0176] 特定用途包括聚氨酯薄膜和泡沫的粘合剂，和聚酯的粘合剂；染料、涂料粘合剂和涂料粘性运作；焊接性用途；汽车内部和外部元件；聚合物组合物的相容剂；和聚合物组合物的增韧剂。

[0177] 另外的用途包括粘合共挤塑薄膜，其中一种或多种基材与羟基相容或与羟基具有反应性，以及将基于烯烃的薄膜与其它极性基材的层压体（例如玻璃层压体）。其它用途包括粘合至极性基材例如聚氨酯、聚氯乙烯 (PVC) 等的人造革。人造革用于汽车内部，并且通常粘合至座位、头衬里的聚氨酯。

[0178] 本发明组合物还适用于健康与卫生保健产物，例如擦拭、卫生纸、海绵或直接可染色纤维。本发明组合物可用于增强新薄膜结构弹性体的亲水性，以用于分离或透气。本发明组合物还适用于汽车的金属或织物结构上的自粘附弹性体。正如以上的讨论，本发明组合物适用于共混物和相容剂，以增强与极性聚合物例如 TPU、EVA、PVC、PC、PET、PLA（聚乳酸）、聚酰胺酯和 PBT 的相互作用。该共混物可以用于鞋类、汽车、消费品、耐用品、装置、电气柜、服装和运输带的新混配物。

[0179] 本发明组合物还可以用作天然纤维和其它聚烯烃之间的相容剂，用于例如粘合木材的制剂或粘合纤维素的制剂。本发明组合物还可用于与一种或多种聚醚嵌段酰胺例如可以从 Arkema 获得的 **Pebax®** 聚合物共混。相容共混物还可以用作尼龙的抗冲改性剂。此外，本发明相容共混物的胺基可以质子化或烷基化，以形成季氮或用作抗微生物剂的离子聚合物。

[0180] 本发明组合物还可以用于增强与填料例如二氧化硅、碳黑或粘土的相互作用，以便配制调色剂、轮胎、涂料或其它化合物。本发明组合物还可以用于机油粘度调节剂、机油分散剂、服装用可染色或可印刷的纤维、涂料增粘剂、玻璃粘合剂、金属和 PVDC 非渗透性树脂、分散体、底漆成分和施胶剂。

[0181] 本发明制品可以包括本申请所述的两个或更多个实施方式的组合。

[0182] 定义

[0183] 此处列举的任何数值范围包括从下限值到上限值的全部数值，以一个单元增值，条件是任何下限值和任何更高值之间存在至少两个单元的间隔。作为实例，如果提到组成、物理或机械性能例如分子量、粘度、熔体指数等为 100 至 1,000，指的是本说明书中清楚列举了全部单独数值，例如 100、101、102 等，和子区间例如 100 到 144，155 到 170，97 到 200 等。对于包含小于 1 或包含大于 1 的分数（例如 1.1、1.5 等）的范围，视情况而定，一个单元被认为是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10 数值的范围（例如 1 至 5），一个单元通常被认为是 0.1。这些仅是意图指出的具体实例，本申请中清楚地陈述了列举的最低数值和最高值之间的全部可能的数值的组合。此处讨论的列举的数值范围涉及熔体指数、熔体流动速率、分子量分布、密度和其它性能。

[0184] 此处使用的术语“组合物”包括物质混合物，其中包括组合物，以及由组合物物质

形成的反应产物和分解产物。

[0185] 此处使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的共混物。该共混物可以是可混溶的,或者可以是不可混溶的(在分子水平不是单独相)。该共混物可以是单独相,或可以不是单独相。该共混物可以包含或不包含一种或多种根据透射电子能谱、光散射、X 射线散射和其它本领域已知方法测定的领域结构。

[0186] 此处使用的术语“聚合物”是指由无论相同或不同类型单体聚合制备的聚合物。由此,一般性术语聚合物包括术语均聚物,指的是仅从一种类型单体制备的聚合物;以及在下文中限定的术语共聚物。

[0187] 此处使用的术语“互聚物”是指通过至少两种不同单体聚合制备的聚合物。由此,一般性术语互聚物包括从两种不同单体制备的聚合物;以及从两种以上不同类型单体制备的聚合物。

[0188] 此处使用的术语“基于烯烃的聚合物”是指一种聚合物,其包括多于 50mol% 聚合烯烃单体例如乙烯或丙烯(基于可聚合单体总量),并且任选可以包括至少一种聚合共聚单体。

[0189] 此处使用的术语“基于乙烯的聚合物”是指一种聚合物,其包括多于 50mol% 聚合烯烃单体例如乙烯或丙烯(基于可聚合单体总量),并且任选可以包括至少一种聚合共聚单体。

[0190] 此处使用的术语“基于乙烯的互聚物”是指一种互聚物,其包括多于 50mol% 聚合乙烯单体(基于可聚合单体总量),和至少一种聚合共聚单体。

[0191] 此处使用的术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指一种互聚物,其包括多于 50mol% 聚合乙烯单体(基于可聚合单体总量),和至少一种聚合 α -烯烃。

[0192] 此处使用的术语“基于丙烯的聚合物”是指一种聚合物,其包括多于 50mol% 聚合丙烯单体(基于可聚合单体总量),并且任选可以包括至少一种聚合共聚单体。

[0193] 此处使用的术语“基于丙烯的互聚物”是指一种互聚物,其包括多于 50mol% 聚合丙烯单体(基于可聚合单体总量),和至少一种聚合共聚单体。

[0194] 此处使用的术语“丙烯/ α -烯烃互聚物”是指一种互聚物,其包括多于 50mol% 的聚合丙烯单体(基于可聚合单体总量)和至少一种聚合 α -烯烃。

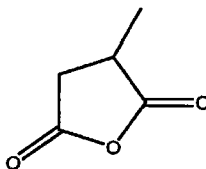
[0195] 此处使用的术语“丙烯/乙烯互聚物”是指一种互聚物,其包括多于 50mol% 聚合丙烯单体(基于可聚合单体总量)、聚合乙烯单体和任选的至少一种另外的聚合共聚单体。

[0196] 此处使用的术语“含酸酐化合物”是指包含至少一个酸酐部分的有机化合物。

[0197] 此处使用的术语“含羧酸化合物”是指包含至少一个羧酸部分的有机化合物。

[0198] 此处使用的短语“一种或多种接枝的含酸酐化合物和/或一种或多种接枝的含羧酸化合物”是指一种或多种含酸酐化合物和/或一种或多种含羧酸化合物的反应产物(一种或多种),其共价键合至基于乙烯的聚合物或基于丙烯的聚合物的主链。例如,“接枝马来酸酐”是指一种键合至聚合物主链的结构,其包含至少一个如下所示的化学部分,并可以包括水解衍生物和其它相关结构:

[0199]



[0200] 试验方法

[0201] 根据美国实验和材料学会 (ASTM) 方法 ASTM D792-00 测定密度。

[0202] 根据 ASTM D-1238-04, 条件为 190℃ /2.16 千克 (基于乙烯的聚合物) 测量以 g/10min 计的熔体指数 (I2)。符号 “I10” 是指根据 ASTM D-1238-04, 条件为 190℃ /10.0 千克测量的以 g/10min 计的熔体指数。符号 “I21” 是指根据 ASTM D-1238-04, 条件为 190℃ /21.6 千克测量的以 g/10min 计的熔体指数。基于乙烯的聚合物通常在 190℃ 下测量, 而基于丙烯的聚合物通常在 230℃ 下测量。MFR 是指基于丙烯的聚合物的熔体流动速率, 并根据 ASTM D-1238-04, 条件是 230℃ /2.16 千克测量。

[0203] 测定接枝 MAH 水平 - 滴定法

[0204] 滴定中使用的试剂如下所述:

[0205] 有机痕量分析用甲醇 (Merck Nr. 106011)

[0206] 二甲苯 p. A. (Merck Nr. 108681)

[0207] 马来酸 p. A. (Merck Nr. 800380)

[0208] 琥珀酸 p. A. (Merck Nr. 100682)

[0209] 氢氧化钾 p. A. (Merck Nr. 105021)

[0210] 麝香草酚蓝 (Merck Nr. 108176)

[0211] 丙酮 p. A. (Merck Nr. 100012)

[0212] 盐酸 (Merck Nr. 100319)

[0213] 指示剂溶液: 在 100mL 甲醇中溶解麝香草酚蓝 (0.04g)。

[0214] 盐酸: 将盐酸 (10mL) 加入至 90mL 水中。

[0215] 甲醇氢氧化钾溶液: 在 1000mL 甲醇中溶解 KOH (5.6g)。该溶液包含约 0.1mol/L 的 KOH。

[0216] 通过如下所述滴定马来酸测定 MAH 接枝量。在 100mL 热二甲苯中溶解马来酸 (58.0mg)。加入几滴指示剂溶液后, 用甲醇氢氧化钾溶液滴定所述溶液, 直至溶液从黄色变为蓝色 (理论上需要 10mL 氢氧化物溶液)。根据以下公式 I 确定 “KOH 因数”。

[0217] $F = 5.8xA/E$ (公式 I),

[0218] 其中 F = 因数 KOH, A = 甲醇氢氧化钾溶液量 (mL), E = 马来酸 MA 的重量 (mg)。

[0219] 样品制备

[0220] 将聚合物样品 (5 克聚合物) 与丙酮 (100 毫升) 混合, 并将所述混合物回流 90 分钟, 然后冷却至室温。冷却后, 通过过滤分离所述聚合物。用 “25 毫升” 蒸馏水洗涤所述聚合物两次。将盐酸 (50 毫升, 水中 3%) 加入所述聚合物, 并将混合物回流 60 分钟, 然后冷却至室温。冷却后, 分离所述聚合物, 并用水洗涤, 直至所述洗涤水测试为中性。然后在室温下空气中干燥所述聚合物过夜。

[0221] 滴定

[0222] 使用水浴, 将干燥聚合物 (1-2g) 溶解于热二甲苯。在约 30 分钟内完全溶解。向

聚合物溶液加入几滴指示剂溶液,用甲醇氢氧化钾溶液滴定所述溶液,直至溶液从黄色变为蓝色(通常使用 10 毫升滴定管进行滴定)。使用以下公式 II 确定接枝 MAH 量。

[0223] $MA[\%] = 5.8 \times A \times 100 / F \times E$ (公式 II),

[0224] 其中 F = 因数 KOH, A = 甲醇氢氧化钾溶液量(毫升), E = 聚合物重量(毫克)。

[0225] 下列实施例举例说明本发明,但是不是明确或含蓄限定本发明。

[0226] 实施例

[0227] 下列聚合物用于以下实施例。通常用一种或多种抗氧化剂和/或其它稳定剂稳定这些聚合物。

[0228] E1 是密度为 0.868g/cc 并且熔体指数(I2)为 0.5g/10min 的乙烯/1-辛烯共聚物。

[0229] P1 是丙烯/乙烯共聚物,密度为 0.858g/cc,熔体流动速率(MFR)为 2g/10min。

[0230] P2 是丙烯/乙烯共聚物,密度为 0.888g/cc,熔体流动速率(MFR)为 2g/10min。

[0231] E2 为乙烯/1-辛烯共聚物,密度为 0.918g/cc,熔体指数(I2)为 2.3g/10min。

[0232] E3 为乙烯/1-己烯共聚物,密度为 0.918g/cc,熔体指数(I2)为 2.3g/10min。

[0233] E4 是乙烯/1-辛烯共聚物,密度为 0.941g/cc,熔体指数(I2)为 0.85g/10min。

[0234] HDPE 密度为 0.958g/cc,熔体指数(I2)为 38g/10min。

[0235] E5 为乙烯丙烯酸丁酯共聚物,密度为 0.93g/cc,熔体指数(I2)为 2.0g/10min。

[0236] P3 是聚丙烯均聚物与乙丙橡胶的内反应器共混物。

[0237] 固相接枝方法和反应性挤出法各自公开于登记号:102007043972.7(德国专利局),提交日 2007 年 9 月 11 日,此处全部引入作为参考。

[0238] 粘合剂组合物 I

[0239] 基于组合物总重量,利用固相接枝方法,使用 1 至 3wt% 马来酸酐(MAH)接枝粉末形式的 HDPE(I2 > 20g/10min),以形成接枝 MAH 聚乙烯,并留下一些未反应的 MAH。将接枝 MAH 聚乙烯(9.17 克)混合物(接枝 MAH 聚乙烯和未反应的 MAH)与乙烯/1-辛烯共聚物(58.4 克,密度 = 0.918g/cc,熔体指数(I2) = 2.3g/10min)以及选自 E1、P1 或 P3 的第三聚合物成分(29.7 克)混合,以分别形成实施例 1,2 和 3。然后以反应性挤出法进一步使混合的混合物反应,以各自形成粘合剂组合物。所述粘合剂组合物中接枝 MAH 量为 0.2wt% 至 0.3wt%,基于组合物总重量。

[0240] 粘合剂组合物 II

[0241] 可以如下所述制备另一种粘合剂组合物。基于组合物总重量,利用固相接枝方法,使用 1wt% 至 3wt% 马来酸酐(MAH)接枝粉末形式的 HDPE(I2 > 20g/10min),以形成接枝 MAH 聚乙烯,并留下一些未反应的 MAH。将接枝 MAH 聚乙烯(9.17 克)混合物(接枝 MAH 聚乙烯和未反应的 MAH)与乙烯/1-辛烯共聚物(90.83 克,密度 = 0.918g/cc,熔体指数(I2) = 2.3g/10min)混合。然后以反应性挤出法进一步反应混合的混合物,以形成第二混合物。然后,将选自 E1、P1 或 P3 的第三聚合物成分加入第二混合物,以形成每种样品。所述粘合剂组合物中接枝 MAH 量为 0.2wt% 至 0.3wt%,基于组合物总重量。

[0242] 制备多层管

[0243] 从内到外生产具有如下所示结构的多层管。YPAREX 是由 DSM 提供的结合层树脂。

[0244] E4/粘合剂组合物/铝/YPAREX/E4

[0245] 对于每个管,在由乙烯 /1- 辛烯共聚物 (E4) 形成的层和铝形成的层之间,放置由粘合剂组合物 I (正如以上的讨论) 形成的层。此外,对于每个管,在由铝形成的层和由乙烯 /1- 辛烯共聚物 (E4) 形成的层之间,放置由 YPAREX 粘合剂形成的层。

[0246] 将铝板条成型为管,形成五层管,并沿着其两个纵向边缘焊接所述管。然后,将塑料内层固定施加到金属管内部,并将塑料外层固定施加在金属管外部。每个塑料层各自包含共挤出粘合剂层和基于乙烯的聚合物层。用于内部粘合剂层的挤出的熔融温度是 230℃ 至 240℃。

[0247] 根据 DIN 16836 :2005-03 测量每个管 (E4/ 粘合剂组合物 / 铝 /YPAREX/E4) 的内部基于乙烯的聚合物层和铝层之间的剥离强度。Arbeitsblatt DVGW W 542 第 3.4.9.2 段中也公开了该试验方法。在“16 毫米外径管”上测量各自剥离强度。每个数据点是得自五个测量值的平均值。要求生产之后最小初始剥离强度是 50N/cm。结果列于以下表 2。

[0248] 表 2 :在管生产后的剥离强度, N/cm

[0249]

内部粘合剂	生产后初	3 周	6 周	9 周	12 周	15 周, 2500 小	12 周, 没有温度周
	始值					时	期
参照物	42.90	61.27	67.17	73.16	69.64	65.33	46.29
实施例 1	54.93	66.87	59.78	71.37	67.98	66.98	66.75
实施例 2	71.72	80.34	71.87	72.02	69.19	63.12	86.60
实施例 3	71.49	39.56	44.83	41.45	51.11	45.01	67.15

[0250]

[0251] 将参照粘合剂用于具有 EVOH 隔离层的多层管,并且其包含 70% 聚乙烯、20% EBA (乙烯 - 丙烯酸丁酯共聚物) 和 10% MAH 接枝的基于乙烯的聚合物。该粘合剂没有提供足够初始剥离强度。

[0252] 实施例 1 的粘合剂在温度循环试验之后表现出良好的剥离强度长期性能。实施例 2 的粘合剂提供了充足的初始剥离强度,并表现出良好的剥离强度经时保持性。实施例 3 的粘合剂表现出良好的剥离强度保持性。

[0253] 本发明组合物 (实施例 1-3) 在多层管中经过温度循环试验后具有改善的高初始剥离强度保持性,所述温度循环试验在 20℃ /95℃ 循环条件下,水中循环 5000 次,每次循环 30 分钟。经受温度改变后,具有保持和 / 或改善与铝和聚乙烯的粘性的多层管,将会具有改善的完整性和改善的长期性能。

[0254] 尽管之前实施例中已经详细描述本发明,但是这些细节是用于举例说明目的,与下列权利要求不同,不是对本发明的限定。