(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102985502 A
(43)申请公布日 2013.03.20

(21)申请号 201180034026.2
(22)申请日 2011.04.20
(30)优先权数据
61/332,992 2010.05.10 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.01.09
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2011/033242 2011.04.20
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/142948 EN 2011.11.17
(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 S. 霍夫曼 B. 诺尔多弗 C. 贝特 A. 巴蒂斯蒂尼 E. 帕萨格利亚 H.C. 希尔维斯
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 吴培善
(51)Int.Cl.
C09D 123/02(2006.01)
C09J 123/02(2006.01)
C09J 151/00(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 2 页

(54)发明名称

助粘剂系统及其制备方法

(57)摘要

本发明是助粘剂系统，及其制备方法。根据本发明的助粘剂系统包括水分散体，所述水分散体包含以下组分在水和任选的一种或多种中和剂存在下例如在25° C至200° C的温度的混合产物：(a)至少60重量%的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；(b)小于40重量%的第二官能化的聚烯烃，基于所述固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和/或其它如α-烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约5至约45wt%；(c)一种或多种溶剂。

CN 102985502 A

1. 助粘剂系统，包括以下组分在一种或多种溶剂存在下的混合产物：

至少 60 重量 % 的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；

任选的小于 40 重量 % 的第二官能化的聚烯烃，基于所述固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和 / 或其它类似 α - 烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约 5 至约 45wt%。

2. 制备助粘剂系统的方法，包括以下步骤：

选择至少 60 重量 % 的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；

任选地选择小于 40 重量 % 的第二官能化的聚烯烃，基于所述固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和 / 或其它类似 α - 烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约 5 至约 45wt%；

在一种或多种溶剂的存在下，混合所述第一官能化的聚烯烃和所述第二官能化的聚烯烃；和

从而形成所述助粘剂系统。

3. 包含源自权利要求 1 的助粘剂系统的膜的粘合层。

4. 多层结构体，包括：

至少一个或多个基底层；

至少一个或多个粘合层，其中所述一个或多个粘合层包括源自权利要求 1 的助粘剂系统的膜；

至少一个或多个外层；

其中所述粘合层置于所述一个或多个基底层和所述一个或多个外层之间。

5. 制备多层结构体的方法，包括以下步骤：

选择至少一个或多个基底层；

选择权利要求 1 的助粘剂系统；

将所述助粘剂系统施用于所述基底层的至少一个表面；

移除至少一部分的溶剂；

从而形成与所述基底层相连的粘合层；

在所述粘合层上形成至少一个或多个外层；和

从而形成多层结构体。

6. 权利要求 1-5 中的任一项，其中所述助粘剂系统还包含一种或多种填料，一种或多种粘合剂，一种或多种颜料。

7. 权利要求 1-5 中的任一项，其中所述官能化的聚合物组分通过包括以下步骤的方法获得：(a) 使具有末端不饱和度的丙烯 / 己烯共聚物与马来酸酐以 1:1 的摩尔比反应，以制备具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的琥珀酸酐末端官能化的丙烯 / 己烯共聚物，和然后 (b) 使具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的琥珀酸酐末端官能化的丙烯 / 己烯共聚物与另外的马来酸酐在自由基引发的存在下反应，以制备所述官能化的聚合物组分，其中所述官能化的聚合物组分的琥珀酸酐取代基为 5 至 45wt%，基于官能化的聚合物组分的重

量。

8. 涂料组合物，包含权利要求 1-5 的助粘剂系统，其中所述涂料组合物包含至少 1 重量 % 的所述助粘剂系统。

9. 多层结构体，包括 ：

至少一个或多个基底层 ；

至少一个或多个涂料层，其中所述一个或多个涂料层包括源自包含所述助粘剂系统和任选其它组分和添加剂的配制的组合物的膜。

助粘剂系统及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是非临时申请，要求 2010 年 5 月 10 日提交的题为“ADHESIONPROMOTER SYSTEM,AND METHOD OF PRODUCING THE SAME”的美国临时专利申请61/332,992的优先权，其教导通过参考并入本申请，以下如同全文复制。

技术领域

[0003] 本发明涉及助粘剂系统，及其制备方法。

背景技术

[0004] 已经使用不同的技术以促进某些低表面能量塑料基底例如热塑性聚烯烃 (“TPO”) 的可涂漆性。这样的技术已经，例如，大量地用于汽车工业例如汽车外部涂漆应用例如保险杠，和汽车内部涂漆应用例如仪表板。而且，存在多种其它的非汽车应用，该应用需要表层涂层与聚丙烯基底的良好粘合，所述应用例如，包装应用，土工布 (geotextiles) 应用，水产业，运动品，器具，消费电子产品，家具，海运业，盖屋顶隔膜和玩具。

[0005] 助粘剂也可以用作用于制备玻璃纤维增强的聚丙烯或 TPO 的玻璃纤维的上胶剂，或者用于提供天然纤维和 PP 或 TPO 基底之间的粘合以使得能够加固。

[0006] 通常，助粘剂用于增强不同层之间的粘合性。粘合层可以作为单独的层、配制的打底层、或头道底漆或打底制剂中的共混物组分施用。施用的涂层可以是基于溶剂的或水溶性的；但是，在后一种情况下，通常需要至少一些表面活化处理，例如，火焰处理，等离子体处理，或电晕处理。

[0007] 对于基于溶剂的系统，关键未满足的需要是提供低成本材料，无氯被认作是益处。

[0008] 目前可用的基于溶剂的方案未能提供 TPO 和 / 或 PP 基底的涂覆应用有关的所有问题。例如，目前可用的方案未能解决与含氯助粘剂制剂有关的问题。

[0009] 尽管已经努力研究制备改善的助粘剂制剂，但是仍需要具有改善性质的无氯助粘剂系统；此外，仍需要以减少的成本制备具有改善性质的这类无氯助粘剂系统的方法。本发明的助粘剂系统提供具有改善粘合性质并且不会干扰其它性质的无氯助粘剂系统。

发明内容

[0010] 本发明是助粘剂系统，及其制备方法。

[0011] 在一种实施方式中，本发明提供助粘剂系统，包括以下组分的混合产物：(a) 至少 60 重量 % 的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；(b) 小于 40 重量 % 的第二官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和 / 或其它类似 α - 烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约 5 至约 45wt%；(c) 在一种或多种溶剂的存在下，例如，在 25° C 至 120° C 的温度。

[0012] 在可替换的实施方式中，本发明还提供制备助粘剂系统的方法，包括以下步骤：(1) 选择至少 60 重量％的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；(2) 选择小于 40 重量％的第二官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和 / 或其它类似 α - 烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约 5 至约 45wt％；(3) 在一种或多种溶剂的存在下，混合所述第一官能化的聚烯烃和任选的第二官能化的聚烯烃；和 (5) 从而形成所述助粘剂系统。

[0013] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供粘合层，其包含源自前述任一实施方式所述的助粘剂系统的膜。

[0014] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供多层结构体，包括：(a) 至少一个或多个基底层；(b) 至少一个或多个粘合层，其中所述一个或多个粘合层包括源自前述任一实施方式所述的助粘剂系统的膜；(c) 至少一个或多个外层；其中所述粘合层置于所述一个或多个基底层和所述一个或多个外层之间。

[0015] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供制备多层结构体的方法，包括以下步骤：(1) 选择至少一个或多个基底层；(2) 选择根据前述任一实施方式所述的助粘剂系统；(3) 将所述助粘剂系统施用于所述基底层的至少一个表面；(4) 移除至少一部分的溶剂；(5) 从而形成与所述基底层相连的粘合层；(6) 在所述粘合层上形成至少一个或多个外层；和从而形成多层结构体。

[0016] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的组合物、其制备方法、由它制备的制品、和制备制品的方法，所不同的是助粘剂系统还包括一种或多种填料、一种或多种粘合剂、一种或多种颜料、一种或多种成膜助剂、一种或多种交联剂、一种或多种导电率增强剂、一种或多种流变学改性剂。

[0017] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供涂料制剂，包含至少上文所述的助粘剂系统。

[0018] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供包括源自上文所述涂料制剂的膜的涂料层。

[0019] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供多层结构体，包括：(a) 至少一个或多个基底层；(b) 至少一个或多个涂料层，其中所述一个或多个涂料层包括源自上文所述涂料制剂的膜；和 (c) 任选的一个或多个外层。

[0020] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的组合物、其制备方法、由它制备的制品、和制备制品的方法，所不同的是官能化的聚合物组分通过包括以下步骤的方法获得：(a) 使具有末端不饱和度的丙烯 / 己烯共聚物与马来酸酐以 1:1 的摩尔比反应，以制备具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的琥珀酸酐末端官能化的丙烯 / 己烯共聚物，和然后 (b) 使具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的琥珀酸酐末端官能化的丙烯 / 己烯共聚物与另外的马来酸酐在自由基引发的存在下反应，以制备所述官能化的聚合物组分，其中所述官能化的聚合物组分的琥珀酸酐取代基为 5 至 45wt％，基于官能化的聚合物组分的重量。

[0021] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供制备多层结构体的方法，包括以下

步骤：(1) 选择至少一个或多个基底层；(2) 选择上文所述的涂料制剂；(3) 将所述涂层制剂施用于所述基底层的至少一个表面；(4) 移除至少一部分的溶剂；(5) 从而形成与所述基底层相连的涂料层；(6) 在所述涂料层上任选地形成一个或多个外层；和 (7) 从而形成多层结构体。

[0022] 在可替换的实施方式中，本发明提供根据前述实施方式任一项的组合物、其制备方法、由它制备的制品、和制备制品的方法，所不同的是第一官能化的聚烯烃包括丙烯 / 乙烯共聚物，该共聚物的结晶度为 1 重量 % 至 30 重量 %、熔解热为 2 焦耳 / 克至 50 焦耳 / 克、和 DSC 熔点为 25° C 至 110° C。

[0023] 附图简述

[0024] 出于解释本发明的目的，示出了示例性的附图，然而，应该理解本发明并不限于所示的精确布置和手段。

[0025] 图 1 解释了通过 4- 羟基 TEMPO 过氧化物引发接枝的丙烯 - 共聚 - 乙烯聚合物官能化；

[0026] 图 2 和 3 解释了官能化的丙烯 - 共聚 - 乙烯聚合物在不同 OH-TEMPO 水平的粘合性能；

[0027] 图 4 解释了不同官能化的丙烯 - 共聚 - 乙烯聚合物在 6 重量 %OH-TEMPO 的粘合性能；

[0028] 图 5 解释了具有不同分子量的官能化丙烯 - 共聚 - 乙烯聚合物的粘合性能；和

[0029] 图 6 解释不同官能化的丙烯 - 共聚 - 乙烯聚合物在干燥条件和在 50° C 浸水 2 小时之后的粘合性能。

具体实施方式

[0030] 本发明是助粘剂系统，及其制备方法。

[0031] 在一种实施方式中，本发明提供助粘剂系统，所述助粘剂系统包含以下组分的混合产物：(a) 至少 60 重量 % 的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；(b) 小于 40 重量 % 的第二官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和 / 或其它类似 α - 烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约 5 至约 45wt％；(c) 在一种或多种溶剂的存在下。

[0032] 助粘剂系统可以包括至少 20 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量。本申请包括并公开了至少 20wt% 的所有单个数值和子范围；例如，助粘剂系统可以包括至少 30 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量；或在可替换的实施方式中，助粘剂系统可以包括至少 40 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量；或在可替换的实施方式中，助粘剂系统可以包括至少 50 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量；或在可替换的实施方式中，助粘剂系统可以包括至少 55 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量；或在可替换的实施方式中，助粘剂系统可以包括至少 65 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量；或在可替换的实施方式中，助粘剂系统可以包括至少 75 重量 % 的混合物，基于助粘剂系统的重量。

[0033] 助粘剂系统可以进一步包括一种或多种填料，一种或多种粘合剂，一种或多种颜

料，一种或多种成膜助剂，一种或多种交联剂，一种或多种电导率增强剂，一种或多种流变学改性剂。可以将助粘剂系统作为单独的层施用于基底的表面或助粘剂系统可以结合进涂料系统中。

[0034] 混合物可以包含至少 60 重量 % 的第一官能化的聚烯烃，如下文进一步详细地描述，基于固体的总重量。本申请包括并公开了至少 60wt % 的所有单个数值和子范围；例如，第一官能化的聚烯烃的重量百分比可以为从下限值 60wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、或 95wt% 至上限值 70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、95wt% 或 100wt%。例如，混合物可以包含 60 至 95 重量 %、或 70 至 90 重量 %、或 75 至 95 重量 %、或 80 至 99 重量 %、或 85 至 99 重量 %、或 90 至 100 重量 % 的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量。

[0035] 混合物可以包含小于 40 重量 % 的第二官能化的聚烯烃，如下文进一步详细地描述，基于固体的总重量。本申请包括并公开了小于 40wt % 的所有单个数值和子范围；例如，第二官能化的聚烯烃的重量百分比可以为从下限值 0wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、30wt%、或 35wt% 至上限值 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、30wt%、或 40wt%。例如，混合物可以包含 0 至 35 重量 %、或 0 至 30 重量 %、或 0 至 25 重量 %、或 0 至 15 重量 %、或 5 至 15 重量 %、或 0 至 10 重量 % 的第二官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量。

[0036] 混合物可以包含至少 5 重量 % 的固体内容物，基于混合物的总重量，不包括任何填料的重量。本申请包括并公开了至少 5wt % 的所有单个数值和子范围；例如，重量百分比可以为从下限值 5wt%、10wt%、20wt%、30wt%、40wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、或 80wt% 至上限值 45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、或 85wt %。例如，混合物可以包含至少 10 重量 %、或至少 20 重量 %、或至少 30 重量 %、或至少 40 重量 %、或至少 45 重量 %、或至少 50 重量 %、或至少 55 重量 %、或至少 60 重量 %、或至少 65 重量 %、或至少 70 重量 % 的固体内容物，基于混合物的总重量，不包括任何填料的重量。

[0037] 第一官能化的聚烯烃

[0038] 在一种实施方式中，第一官能化的聚烯烃可以是胺和 / 或羟基官能化的聚烯烃，其经由原位熔融反应制备。在另一种实施方式中，官能化的聚烯烃的制备可以在间歇反应器中进行。在另一种实施方式中，制备在反应性挤出工艺中进行。在可替换的实施方式中，第一官能化的聚烯烃可以是接枝有 2,2,6,6- 四甲基哌啶基氧基硝基氧 (TEMPO) 和 / 或其衍生物例如 4- 羟基 -TEMPO 或 4- 氨基 -TEMPO 的聚烯烃。

[0039] 第一官能化的聚烯烃可以经包括以下步骤的方法制备：

[0040] A) 在聚烯烃的主链上接枝至少一种包含至少一个“胺反应性”基团的化合物以形成接枝聚烯烃；

[0041] B) 使伯 - 仲二胺与接枝聚烯烃反应；和

[0042] 其中步骤 B) 在步骤 A) 之后进行，无需分离接枝聚烯烃，其中步骤 A) 和 B) 都在熔融反应中进行。

[0043] 在可替换的实施方式中，伯 - 仲二胺选自 N- 乙基乙二胺，N- 苯基乙二胺，N- 苯基 -1,2- 苯二胺，N- 苯基 -1,4- 苯二胺，或 4-(氨基甲基) 哌啶，或 1,2- 二氨基 -2- 甲基 - 丙烷。

[0044] 在一种实施方式中，步骤 A 和 B 都在间歇反应器中进行。

[0045] 在另一种实施方式中，步骤 A 和 B 都在 Brabender 混合机、Busch 混合机或 Farrel

混合机中进行。

[0046] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在齿轮泵中进行。

[0047] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在间歇混合机中进行。在进一步的实施方式中，间歇混合机是商业尺寸。在另一种实施方式中，间歇混合机是实验室规模或中试尺寸。

[0048] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在单独的挤出机中进行。

[0049] 在另一种实施方式中，在步骤 A 和 B 之间不存在纯化步骤。

[0050] 在另一种实施方式中，在步骤 A 和 B 之间不存在排去挥发物的步骤。

[0051] 在另一种实施方式中，第一官能化的聚烯烃经包括以下步骤的方法制备 ：

[0052] A) 在聚烯烃的主链上接枝至少一种包含至少一个“胺反应性”基团的化合物以形成接枝聚烯烃 ；

[0053] B) 使链烷醇胺与接枝聚烯烃反应 ；和

[0054] 其中步骤 B) 在步骤 A) 之后进行，无需分离接枝聚烯烃，其中步骤 A) 和 B) 都在熔融反应中进行。

[0055] 在优选的实施方式中，链烷醇胺选自 2- 氨基乙醇，2- 氨基 -1- 丙醇，3- 氨基 -1- 丙醇，2- 氨基 -1- 丁醇，2-(2- 氨基乙氧基)- 乙醇或 2- 氨基苄醇。

[0056] 在一种实施方式中，步骤 A 和 B 都在间歇反应器中进行。

[0057] 在另一种实施方式中，步骤 A 和 B 都在 Brabender 混合机、Busch 混合机或 Farrel 混合机中进行。

[0058] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在齿轮泵中进行。

[0059] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在间歇混合机中进行。在进一步的实施方式中，间歇混合机是商业尺寸。在另一种实施方式中，间歇混合机是实验室规模或中试尺寸。

[0060] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在单独的挤出机中进行。

[0061] 在另一种实施方式中，在步骤 A 和 B 之间不存在纯化步骤。

[0062] 在另一种实施方式中，在步骤 A 和 B 之间不存在排去挥发物的步骤。

[0063] 在另一种实施方式中，第一官能化的聚烯烃根据包括以下步骤的方法制备 ：

[0064] A) 在聚烯烃的主链上接枝至少一种包含至少一个“胺反应性”基团的化合物以形成接枝聚烯烃 ；

[0065] B) 使伯 - 仲二胺或链烷醇胺与接枝聚烯烃反应 ；和

[0066] 其中步骤 B) 在步骤 A) 之后进行，无需分离接枝聚烯烃，其中步骤 A) 和 B) 都在熔体反应中进行。

[0067] 在可替换的实施方式中，伯 - 仲二胺选自 N- 乙基乙二胺，N- 苯基乙二胺，N- 苯基 -1,2- 苯二胺，N- 苯基 -1,4- 苯二胺，1,2- 二氨基 -2- 甲基 - 丙烷或 4-(氨基甲基) 哌啶。

[0068] 在另一种可替换的实施方式中，链烷醇胺选自 2- 氨基乙醇，2- 氨基 -1- 丙醇，3- 氨基 -1- 丙醇，2- 氨基 -1- 丁醇，2-(2- 氨基乙氧基)- 乙醇或 2- 氨基苄醇。

[0069] 在一种实施方式中，步骤 A 和 B 都在间歇反应器中进行。

[0070] 在另一种实施方式中，步骤 A 和 B 都在 Brabender 混合机、Busch 混合机或 Farrel

混合机中进行。

[0071] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在齿轮泵中进行。

[0072] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在间歇混合机中进行。在进一步的实施方式中，间歇混合机是商业尺寸。在另一种实施方式中，间歇混合机是实验室规模或中试尺寸。

[0073] 在另一种实施方式中，步骤 A 在挤出机中进行，步骤 B 在单独的挤出机中进行。

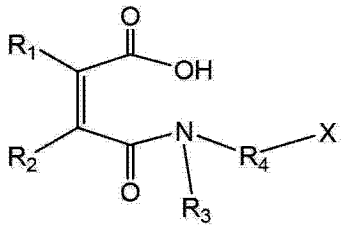
[0074] 在另一种实施方式中，在步骤 A 和 B 之间不存在纯化步骤。

[0075] 在另一种实施方式中，在步骤 A 和 B 之间不存在排去挥发物的步骤。

[0076] 在另一种实施方式中，第一官能化的聚烯烃是经包括以下步骤的方法制备的酰亚胺官能化的聚烯烃：

[0077] 在熔融反应中，在聚烯烃的主链上接枝至少一种具有下式 (IV) 的化合物以形成接枝聚烯烃：

[0078]



(IV)，

[0079] 和热处理接枝聚烯烃以形成酰亚胺官能化的聚烯烃，

[0080] 并且其中 R1 和 R2 独立地为氢或 C1-C20 烃基，其为直链的或支化的；R3 是氢或 C1-C20 烃基，其为直链的或支化的；R4 是烃二基，其为直链的或支化的；X 是 OH 或 NHR_5，其中 R5 是烃基，其为直链的或支化的，或羟基乙基。

[0081] 在另一种实施方式中，第一官能化的聚烯烃是经包括以下步骤的方法制备的酰亚胺官能化的聚烯烃：

[0082] A) 用至少一种包含至少一个“胺反应性”基团的化合物将聚烯烃官能化以形成接枝聚烯烃；

[0083] B) 将固体非熔融形式的接枝聚烯烃与至少一种伯 - 仲二胺共混；

[0084] C) 将伯 - 仲二胺渗吸 (imbibing) 进接枝聚烯烃；

[0085] D) 使伯 - 仲二胺与接枝聚烯烃反应以形成酰亚胺官能化的聚烯烃。

[0086] 在进一步的实施方式中，渗吸步骤发生在室温。在另一种实施方式中，共混步骤发生在室温。

[0087] 在本发明的另一种实施方式中，聚烯烃是基于乙烯的聚合物。在另一种实施方式中，基于乙烯的聚合物是无规基于乙烯的互聚物，其中一种或多种共聚单体无规地分布在聚合物链内。

[0088] 在另一种实施方式中，基于乙烯的聚合物是乙烯 / α - 烯烃互聚物，其中 α - 烯烃是 C_3-C_{20} α - 烯烃。在另一种实施方式中，α - 烯烃无规地分布在聚合物链内。在另一种实施方式中，α - 烯烃选自 1- 丙烯，1- 丁烯，1- 己烯，和 1- 辛烯，及其混合物。

[0089] 在另一种实施方式中，聚烯烃是基于丙烯的聚合物。在另一种实施方式中，基于丙烯的聚合物是无规基于丙烯的互聚物，其中一种或多种共聚单体无规地分布在聚合物链

内。

[0090] 在另一种实施方式中，基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物或丙烯 / α - 烯烃互聚物，其中 α - 烯烃是 C_4-C_{20} α - 烯烃。在另一种实施方式中，基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物。在另一种实施方式中，乙烯无规地分布在聚合物链内。在另一种实施方式中，基于丙烯的聚合物是丙烯 / α - 烯烃互聚物，其中 α - 烯烃是 C_4-C_{20} α - 烯烃。在另一种实施方式中，α - 烯烃无规地分布在聚合物链内。在另一种实施方式中，α - 烯烃选自 1- 丁烯，1- 己烯或 1- 辛烯。

[0091] 第一官能化的聚烯烃可以经本申请描述的两种或更多种实施方式的组合制备。

[0092] I. 使用接枝聚烯烃的原位官能化反应以制备第一官能化的聚烯烃

[0093] a) 接枝反应

[0094] 本申请公开的聚烯烃可以通过典型的接枝、氢化、氮宾插入、环氧化、或本领域技术人员熟知的其它改性法改性。优选的改性法是使用自由基机理的接枝反应，更优选为导致形成“胺反应性基团”和“羟基反应性基团”的接枝反应。这样的基团包括但不限于，酐基团，酯基团和羧酸基团，优选地反应性基团是酐基团。

[0095] 可以接枝到聚合物烃主链上的反应性化合物的实例包括烯键式不饱和羧酸，例如马来酸，富马酸，衣康酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，和巴豆酸；酸酐，例如马来酸酐和衣康酸酐；乙烯基苄基卤化物，例如乙烯基苄基氯和乙烯基苄基溴；丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸月桂基酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，和甲基丙烯酸月桂基酯；和烯键式不饱和环氧乙烷，例如丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，和乙基丙烯酸缩水甘油酯。优选的烯键式不饱和胺反应性化合物包括马来酸酐，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，其中马来酸酐是更优选的。用马来酸酐接枝的聚丙烯是更优选的改性的聚合物烃。

[0096] 关于第一官能化的聚烯烃，反应性基团的结合或接枝程度是“取决于应用的”，但是优选为不超过 10wt％，更优选为不超过 5wt％，更优选为不超过 2wt%，最优选为不超过 1wt％；和优选为不小于 0.01wt％，更优选为不小于 0.1wt%，最优选为不小于 0.2wt％，基于接枝剂的重量。

[0097] 热接枝法是用于反应的一种方法；但是，可以使用其它接枝法，例如光引发，包括不同形式的辐射，电子束，或氧化还原自由基生成。官能化也可以在末端不饱和基团（例如，乙烯基）或内部不饱和基团处进行，当这样的基团存在于聚合物时。

[0098] 根据一些实施方式，具有不饱和度的聚合物用例如产生羧酸的部分（优选为酸或酐部分）选择性地在聚合物链上碳 - 与 - 碳不饱和的位点，优选地在自由基引发剂存在下官能化，以将产生羧酸的部分（即，酸或酐或酸酯部分）无规地连接到聚合物链上。

[0099] 胺反应性基团或羟基反应性基团可以通过常规方法接枝到聚合物，这通常在自由基引发剂的存在下或通过离子化辐射进行，所述自由基引发剂例如过氧化物和偶氮化合物。有机引发剂是优选的，例如任何一种过氧化物引发剂，例如，二枯基过氧化物，二叔丁基过氧化物，过苯甲酸叔丁酯，过氧苯甲酰，枯烯氢过氧化物，过辛酸叔丁酯，甲基乙基酮过氧化物，2,5- 二甲基 -2,5- 二（叔丁基过氧）己烷，月桂基过氧化物，和过乙酸叔丁酯，叔丁基 α - 枯基过氧化物，二叔丁基过氧化物，二叔戊基过氧化物，叔戊基过氧苯甲酸酯，1,1- 二（叔丁基过氧）-3,3,5- 三甲基环己烷，α，α’- 二（叔丁基过氧）-1,3- 二异丙基

苯，α，α’-二（叔丁基过氧）-1,4-二异丙基苯，2,5-二（叔丁基过氧）-2,5-二甲基己烷，和 2,5-二（叔丁基过氧）-2,5-二甲基 -3- 己炔。适宜的偶氮化合物是偶氮二异丁基亚硝酸酯。

[0100] 接枝反应应该在下述条件下进行：该条件使到聚烯烃主链上的接枝最大化，和使副反应最小化，例如接枝剂的均聚反应，接枝剂不是接枝于聚烯烃。接枝反应可以在熔体中、在溶液中、以固体状态、以溶胀状态进行，优选在熔体中进行。接枝反应可以在多种设备中进行，例如但不限于，双螺杆挤出机，单螺杆挤出机，Brabender 混合机，和间歇反应器。

[0101] 在挤出机的第一阶段在通常为 120° C 至 260° C、优选为 130° C 至 250° C 的熔融温度将聚烯烃与接枝剂和引发剂混合，可制得充分接枝的聚合物。本申请包括并公开了 120° C 至 260° C 的所有单个温度值和范围。

[0102] b) 原位胺官能化和原位羟基官能化

[0103] 制得氨基官能化或羟基官能化聚烯烃的方法可以按照一步挤出步骤进行，即马来酸酐可以在挤出机的第一部分接枝于聚烯烃，然后在后一部分在制粒之前用伯 - 仲二胺或链烷醇胺酰亚胺化。

[0104] 可替换地，两个挤出机、或熔融混合装置可以按串联操作以进行两个化学步骤。

[0105] 为在不存在竞争交联反应的情况下在熔体中从酐接枝聚烯烃制备氨基官能化的聚烯烃，必须使用通式 $H_2N-R-NH-R$”的伯 - 仲二胺，其中 R 至少是 C_2 烃基。二胺可以按化学计量过量或化学计量等量使用。

[0106] 适宜的伯 - 仲二胺包括以下结构 (I) 的化合物：

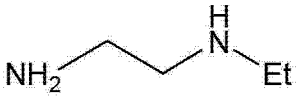
[0107] $H_2N——R_1——NH——R_2$ (I)

[0108] 在结构 (I) 中，R_1 是二价烃基，优选为式 $(CH_2)_n$ 的直链烃，其中 n 大于或等于 2，n 优选为 2 至 10，更优选为 2 至 8，甚至更优选为 2 至 6。R_2 是包含至少 2 个碳原子的单价烃基，并且任选地可以取代有含杂原子的基团，例如 OH 或 SH。优选地，R_2 是式 $(CH_2)_nCH_3$ 的直链烃，其中 n 为 1 至 10，优选地 n 为 1 至 9，更优选为 1 至 7，甚至更优选为 1 至 5。

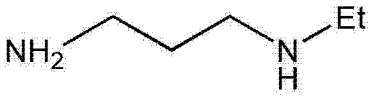
[0109] 另外的伯 - 仲二胺包括但不限于，N- 乙基乙二胺，N- 苯基乙二胺，N- 苯基 -1,2- 苯二胺，N- 苯基 -1,4- 苯二胺，和 N-(2- 羟基乙基)- 乙二胺，1,2- 二氨基 -2- 甲基 - 丙烷。

[0110] 示例性的伯 - 仲二胺如下所示。

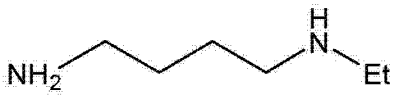
[0111]



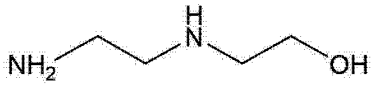
N-(乙基)乙二胺 ，



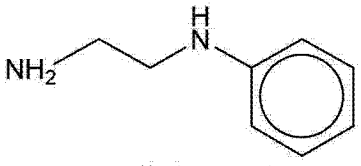
N-乙基-1,3-丙二胺 ，



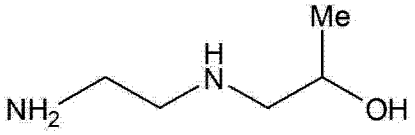
N-乙基-1,4-丁二胺 ，



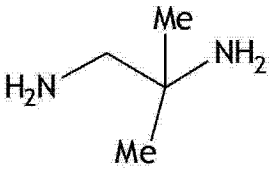
N-(2-羟基乙基)乙二胺 ，



N-(苯基)乙二胺 ，和



N-(2-羟基丙基)乙二胺 ，



1,2-二氨基-2-甲基-丙烷。

[0112] 链烷醇胺是包含胺基和至少一个羟基（优选为仅一个羟基）的化合物。胺可以是伯胺或仲胺，优选为伯胺。多胺是包含至少两个胺基（优选为仅两个胺基）的化合物。

[0113] 适宜的链烷醇胺是具有以下结构（II）的那些：

[0114] $H_2N——R_1——OH$ （II）

[0115] 在结构（II）中，R_1 是二价烃基，优选为具有式 $(CH_2)_n$ 的直链烃，其中 n 大于或等于 2，优选地 n 为 2 至 10，更优选为 2 至 8，甚至更优选为 2 至 6。

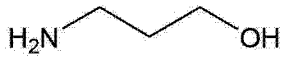
[0116] 另外的链烷醇胺包括但不限于，乙醇胺，2- 氨基 -1- 丙醇，3- 氨基 -1- 丙醇，2- 氨基 -1- 丁醇和 2- 氨基苄醇。

[0117] 示例性的链烷醇胺如下所示。

[0118]



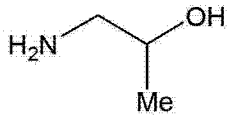
2-氨基乙醇



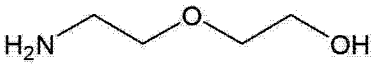
3-氨基丙醇



4-氨基丁醇



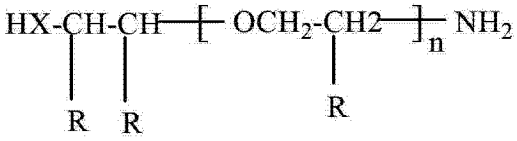
1-氨基-2-羟基丙烷



2-(2-氨基乙氧基)乙醇

[0119] 适宜的链烷醇胺和适宜的二胺的另外的实例由下式 (III) 表示 :

[0120]



(III)

[0121] 在式 (III) 中,X 是 O,或 X=NR'(R'= 烷基) ;R 各自独立地为 H,CH_3,或 CH_2CH_3 ;以及 n 为 0 至 50。羟基胺的公开和制备可以见于美国专利 3,231,619 ;4,612,335 ;和 4,888,446 ; 其教导通过参考并入本申请。示例性的链烷醇胺包括 2- 氨基乙醇,1- 氨基 -2- 丙醇,2- 氨基 -1- 丙醇,3- 氨基 -1- 丙醇,2-(2- 氨基乙氧基) 乙醇,1- 氨基 -2- 丁醇,2- 氨基 -3- 丁醇,和聚氧亚烷基二醇胺。示例性的链烷醇胺是 2- 氨基乙醇。

[0122] 在一种实施方式中,马来酸酐聚烯烃用伯 - 仲二胺或用链烷醇胺官能化。

[0123] 在进一步的实施方式中,马来酸酐的用量为 0.10wt% 至 5.0wt%,优选为 0.50wt% 至 3.0wt%,更优选为 1.0wt% 至 2.0wt%,基于非官能化的接枝聚烯烃的重量。

[0124] 在进一步的实施方式中,过氧化物的用量为 0.01wt% 至 0.5wt%,优选为 0.05wt% 至 0.3wt%,更优选为 0.1wt% 至 0.2wt%,基于非官能化的接枝聚烯烃的重量。

[0125] 再在进一步的实施方式中,伯 - 仲二胺或链烷醇胺的用量为相对于接枝的酐 1 至 10 摩尔当量的胺,优选为 2 至 8 摩尔当量的胺,更优选为 4 至 6 摩尔当量的胺。

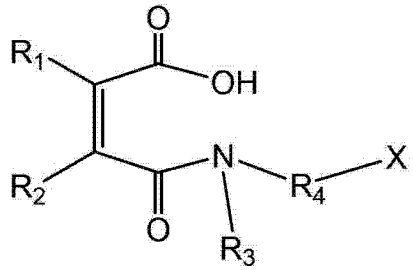
[0126] II. 使用马来酰胺酸 (Maleamic Acid) 的原位官能化反应以制备第一官能化的聚烯烃

[0127] 羟基官能化的聚烯烃和氨基官能化的聚烯烃也可以在一个步骤中通过过氧化物

引发的接枝相应马来酰胺酸或其衍生物制备，所述马来酰胺酸或其衍生物通过马来酸酐和链烷醇胺或伯－仲二胺的反应形成。

[0128] 马来酰胺酸如以下结构（IV）所示：

[0129]



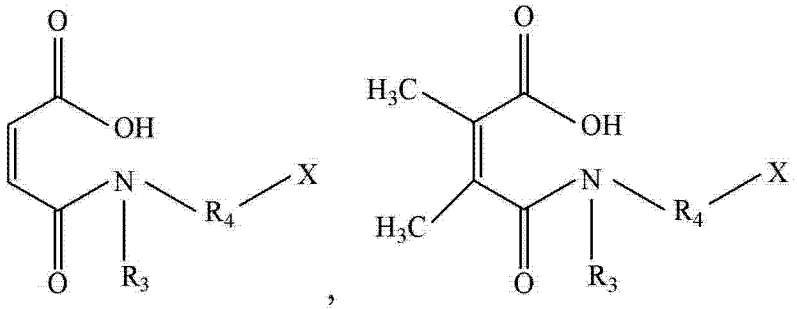
(IV)

[0130] 在结构（IV）中，R_1 和 R_2 独立地为氢或 C_1-C_{20} 烃基，其为直链的或支化的；R_3 是氢或 C_1-C_{20} 烃基，其为直链的或支化的；R_4 是烃二基，其为直链的或支化的；X 是 OH 或 NHR_5，其中 R_5 是烃基，为直链的或支化的，或羟基乙基。在优选的实施方式中，R_1 和 R_2 独立地为氢或 C_1-C_{10}，优选为 C_1-C_8 烃基，更优选为 C_1-C_6 烃基，其为直链的或支化的。在优选的实施方式中，R_3 是氢或 C_1-C_{10} 烃基，优选为 C_1-C_8 烃基，更优选为 C_1-C_6 烃基，其为直链的或支化的。在优选的实施方式中，R_4 是 C_1-C_{20} 烃基，优选为 C_1-C_{10} 烃基，更优选为 C_1-C_8 烃基，甚至更优选为 C_1-C_6 烃基，其为直链的或支化的。

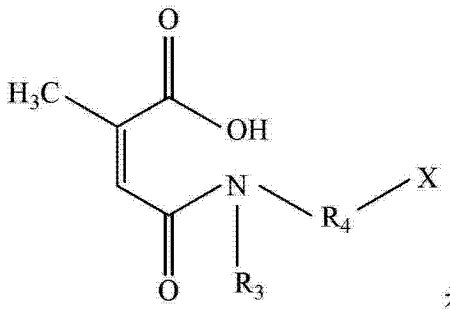
[0131] 在优选的实施方式中，R_5 是 C_1-C_{20} 烃基，优选为 C_1-C_{10} 烃基，更优选为 C_1-C_8 烃基，甚至更优选为 C_1-C_6 烃基，它们是直链的或支化的。在另一种实施方式中，R_5 是直链 $-(CH_2)_nCH_3$，其中 n 大于或等于 1，优选地 n 为 1 至 9，更优选为 1 至 7，甚至更优选为 1 至 5。R_5 的另外的实例包括但不限于以下结构：$-CH_3$，$-CH_2CH_3$，$CH_2CH_2CH_3$，$CH_2CH_2CH_2CH_3$，$CH_2(CH_3)CH_3$，$-CH_2(CH_3)CH_2CH_3$，$-CH_2CH_2(CH_3)CH_3$，$CH_2(CH_3)CH_2CH_2CH_3$，$-CH_2CH_2(CH_3)CH_2CH_3$，和 $-CH_2CH_2CH_2(CH_3)CH_3$。

[0132] 另外的示例性的马来酰胺酸结构如下所示。在各结构中，R_3 和 R_4 如上定义。

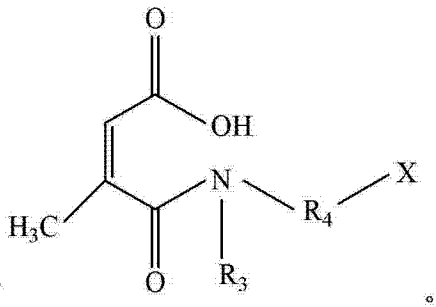
[0133]



，



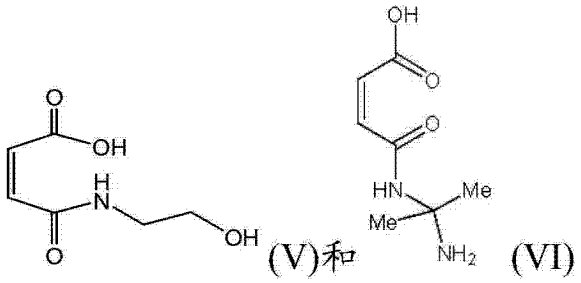
和



。

[0134] 优选地，马来酰胺酸在以下结构 (V) 和 (V1) 中所示 ：

[0135]



[0136] 聚烯烃用结构 (V) 或 (VI) 所示的马来酰胺酸官能化。

[0137] 在一种实施方式中，马来酰胺酸的用量为 0.10wt％至 5.0wt％，优选为 0.50wt％至 3.0wt％，更优选为 1.0wt％至 2.0wt％，基于非官能化的接枝聚烯烃的重量。

[0138] 在进一步的实施方式中，过氧化物的用量为 0.01wt％至 1wt％，优选为 0.01wt％至 0.5wt％，更优选为 0.05wt％至 0.3wt％，甚至更优选为 0.1wt％至 0.2wt％，基于非官能化的接枝聚烯烃的量。

[0139] III. 制备第一官能化的聚烯烃的二胺渗吸法

[0140] 本申请所述的聚烯烃也可以使用二胺渗吸法官能化。这里，聚烯烃首先用与胺官能度具有反应性的基团官能化。优选地，聚烯烃用酐基团官能化。至少一种二胺在低于聚烯烃熔点的温度、优选地在室温与官能化的聚烯烃混合。使二胺吸收或渗吸到聚烯烃中，二胺与二胺反应性基团反应以形成琥珀酰胺酸。二胺与二胺反应性官能团形成酰亚胺环的反应然后可以通过使混合物经受热处理，例如在熔融挤出过程中完成。适宜的二胺包括本申请讨论的那些二胺。渗吸法帮助确保二胺与聚烯烃充分混合以进行有效的官能化反应。

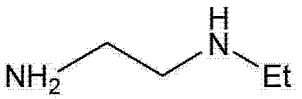
[0141] 适宜的伯 - 仲二胺包括以下结构 (VI) 的化合物 ：

[0142] $H_2N——R_1——NH——R_2$ (VI)

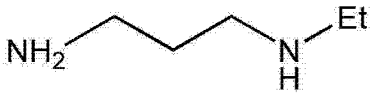
[0143] 在结构 (VI) 中，R_1 是二价烃基，优选为式 $-(CH_2)_n-$ 的直链烃，其中 n 大于或等于 2，n 优选为 2 至 10，更优选为 2 至 8，甚至更优选为 2 至 6。R_2 是包含至少 1 个碳原子的单价烃基，并且任选地可以取代有含杂环的基团，例如 OH 或 SH。优选地，R_2 是式 $-(CH_2)_n-CH_3$ 的直链烃，其中 n 为 0 至 10，优选地 n 为 0 至 9，更优选为 0 至 7，甚至更优选为 0 至 5。

[0144] 示例性的伯 - 仲二胺包括但不限于，N- 甲基 - 乙二胺，N- 乙基乙二胺，N- 苯基乙二胺，N- 甲基 -1,3- 丙二胺，N- 甲基乙二胺，N- 苯基 -1,2- 苯二胺，N- 苯基 -1,4- 苯二胺，1-(2- 氨基乙基)- 哌嗪，1,2- 二氨基 -2- 甲基 - 丙烷和 N-(2- 羟基乙基)- 乙二胺。示例性的伯 - 仲二胺如下所示。

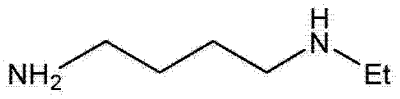
[0145]



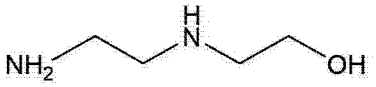
N-(乙基)乙二胺，



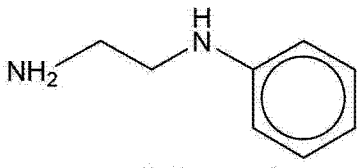
N-乙基-1,3-丙二胺，



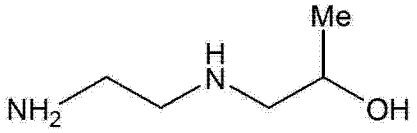
N-乙基-1,4-丁二胺，



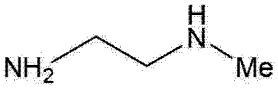
N-(2-羟基乙基)乙二胺，



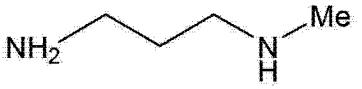
N-(苯基)乙二胺，



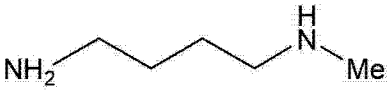
N-(2-羟基丙基)乙二胺，



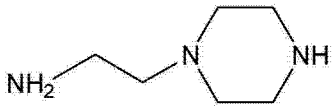
N-(甲基)乙二胺，



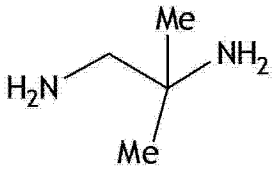
N-甲基-1,3-丙二胺，



N-甲基-1,4-丁二胺，和



1-(2-氨基乙基)哌嗪



[0146] 1,2-二氨基-2-甲基-丙烷。

[0147] IV. 使用2,2,6,6-四甲基哌啶-N-羟基及其衍生物的原位官能化反应以制备第一官能化的聚烯烃

[0148] 官能化的2,2,6,6-四甲基哌啶-N-羟基和/或其衍生物例如4-羟基-TEMPO可以用于经由例如反应性熔融共混设备制备第一官能化的聚烯烃，所述反应性熔融共混设备例如Banbury-类型间歇混合机，双螺杆挤出机，单螺杆挤出机，Buss-捏合机，双螺杆连续捏合机；或在可替换的实施方式中，反应可以在溶液中进行。

[0149] 官能化反应可以是在过氧化物存在下的一步法，或在可替换的实施方式中，官能化反应工艺可以包括两个或更多个步骤。例如，在第一个步骤中，聚合物与官能化的2,2,6,6-四甲基哌啶-N-羟基和/或其衍生物例如4-羟基-TEMPO熔融共混，然后在第二个步骤中，另外的官能化的2,2,6,6-四甲基哌啶-N-羟基和/或其衍生物例如4-羟基-TEMPO和过氧化物进一步熔融共混进步骤1的熔融共混产物中。示例性的过氧化物包括但不限于，有机过氧化物，例如a,a'-二(叔丁基过氧)二异丙基苯，其可以商业名称LuperoxF/Perkadox14-40商购；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷，其可以商业名称Luperox101/Trigonox101商购；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔，其可以商业名称Luperox130/Trigonox145商购；和二枯基过氧化物，其可以商业名称Luperox DC商购。

[0150] V. 在接枝和官能化反应中用作基础聚合物以制备第一官能化的聚烯烃的聚烯烃聚合物

[0151] 聚烯烃的实例包括高密度聚乙烯 (HDPE)，低密度聚乙烯 (LDPE)，线性低密度聚乙烯 (LLDPE)，线性乙烯 / α - 烯烃互聚物，或基本线性的乙烯 / α - 烯烃互聚物。

[0152] 适宜的聚烯烃也包括聚丙烯均聚物和丙烯共聚物，和其它聚烯烃，例如由一种或多种 C_4-C_{20} α - 烯烃形成的那些。聚烯烃可以任选地包含可共聚的共轭二烯、非共轭二烯和 / 或乙烯基单体。这样的聚烯烃可以是结晶的、部分结晶的或无定形的。

[0153] (a) 基于乙烯的聚合物

[0154] 如上讨论，适宜的基于乙烯的聚合物包括，例如，高密度聚乙烯 (HDPE)，线性低密度聚乙烯 (LLDPE)，超低密度聚乙烯 (ULDPE)，均匀支化的线性乙烯聚合物，和均匀支化的基本线性乙烯聚合物 (即均匀支化的长链支化的乙烯聚合物)。

[0155] 用作聚烯烃树脂的高密度聚乙烯 (HDPE) 的密度通常为约 0.94 至约 0.97g/cc。HDPE 的商业实例在市场上容易购得。其它适宜的乙烯聚合物包括低密度聚乙烯 (LDPE)，线性低密度聚乙烯 (LLDPE)，和线性极低密度聚乙烯 (VLDPE)。通常，低密度聚乙烯 (LDPE) 使用自由基聚合条件在高压下制备。低密度聚乙烯的密度通常为 0.91 至 0.94g/cc。

[0156] 线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 的特征在于，与常规的 LDPE 相比，很少的 (若存在任何的话) 长链支化。生产 LLDPE 的方法是本领域熟知的，并且这种商业级的聚烯烃树脂是可购买的。通常，LLDPE 使用 Ziegler-Natta 催化剂体系在气相流化床反应器或液相溶液法反应器中生产。

[0157] 线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、均匀支化的线性乙烯互聚物、或均匀支化的基本线性乙烯互聚物，通常具有聚合在其中的至少一种 α - 烯烃。本申请使用的术语 " 互聚物 " 是指聚合物可以是共聚物、三元共聚物或具有多于一种聚合的单体的任何聚合物。用于与乙烯共聚以制备互聚物的单体包括 C_3-C_{20} 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。

[0158] 总地，适宜的乙烯聚合物的熔体指数 I_2 小于或等于 1000g/10min，优选为小于或等于 500g/10min，更优选为小于或等于 100g/10min，最优选为小于或等于 50g/10min，根据 ASTM1238，条件 190° C/2.16kg 测得。

[0159] 适宜的基于乙烯的互聚物的商业实例包括 ATTANE™，AFFINITY™，DOWLEX™，ELITE™，全部购自 The Dow Chemical Company；和 EXCEED™ 和 EXACT™，购自 Exxon Chemical Company。

[0160] 术语 " 均匀的 " 和 " 均匀支化的 " 用于说明乙烯 / α - 烯烃互聚物，其中 α - 烯烃共聚单体在所给聚合物分子中无规分布，并且基本上所有的聚合物分子具有相同的乙烯与共聚单体的比率。可以用于本发明实践的均匀支化的乙烯互聚物包括线性乙烯聚合物，和基本线性的乙烯互聚物。

[0161] 均匀支化的线性乙烯互聚物中包括乙烯聚合物，其缺少长链支化，但是具有短链分支 (得自共聚单体聚合到互聚物中)，并且其在相同的聚合物链内以及在不同的聚合物链之间都是均匀分布的。即，均匀支化的线性乙烯互聚物缺少长链支化，正如线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物一样，其使用均匀支化分布聚合法制备，如描述于

Elston 的美国专利 3,645,992。均匀支化的线性乙烯 / α - 烯烃互聚物的商业实例包括由 MitsuiChemical Company 提供的 TAFMER™ 聚合物和由 ExxonMobil ChemicalCompany 提供的 EXACT™ 聚合物。

[0162] 用于本发明的基本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 ;其各通过参考完全并入本申请。基本线性乙烯互聚物是其中共聚单体在所给互聚物分子内无规分布的那些,并且其中基本上所有的互聚物分子在该互聚物中具有相同的乙烯 / 共聚单体比率。此外,基本线性乙烯互聚物是均匀支化的乙烯互聚物,其具有长链支化。长链分支具有与聚合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大约相同的长度。"基本线性的"通常涉及聚合物,其平均每 1000 个总碳原子(包括主链碳和分支碳)由 0.01 个长链分支至 3 个长链分支取代。与通过将一种共聚单体引入到聚合物主链所形成的短链分支的碳链长度相比,长链分支的长度较长。

[0163] 一些聚合物可以每 1000 个总碳原子由 0.01 个长链分支至 1 个长链分支取代,或每 1000 个总碳原子由 0.05 个长链分支至 1 个长链分支取代,或每 1000 个总碳原子由 0.3 个长链分支至 1 个长链分支取代。基本线性聚合物的商业实例包括 ENGAGE™ 聚合物和 AFFINITY™ 聚合物(都购自 The DowChemical Company)。

[0164] 基本线性乙烯互聚物形成独特种类的均匀支化的乙烯聚合物。它们显著不同于熟知种类的常规的均匀支化的线性乙烯互聚物(由 Elston 在美国专利 3,645,992 中描述),并且此外,它们与常规非均相 Ziegler-Natta 催化剂聚合的线性乙烯聚合物(例如,使用由 Anderson 等人在美国专利 4,076,698 中公开的技术制备的超低密度聚乙烯 (ULDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 或高密度聚乙烯 (HDPE)) 也不是相同的种类 ;并且它们与高压、自由基引发的高支化聚乙烯(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基酯 (EVA) 共聚物)也不是相同的种类。

[0165] 用于本发明的均匀支化的基本线性乙烯互聚物具有优越的加工性,即使它们具有相对窄的分子量分布也是如此。出乎意料地,基本线性的乙烯互聚物的根据 ASTM D1238 的熔体流动比率 (I_{10}/I_2) 可以广泛变化,并且基本上与分子量分布 (M_w/M_n 或 MWD) 无关。这种出乎意料的性质与常规均匀支化的线性乙烯互聚物(例如由 Elston 在 U.S.3,645,992 中描述的那些)和非均匀支化的常规 Ziegler-Natta 聚合的线性聚乙烯互聚物(例如由 Anderson 等人在 U.S.4,076,698 中描述的那些)完全相反。不同于基本线性的乙烯互聚物,线性乙烯互聚物(不管是均匀支化的还是非均匀支化的)具有流变学性质,使得,当分子量分布增加时,I_{10}/I_2 值也增加。

[0166] "长链支化 (LCB)"可以通过工业已知的常规技术(如 ^{13}C 核磁共振 ($^{13}CNMR$) 波谱法),使用例如 Randall 的方法 (Rev.Micromole.Chem.Phys.,C29(2&3),1989,pp.285-297) 确定。两种其它方法是 :与小角度激光散射检测器联用的凝胶渗透色谱 (GPC-LALLS),和与差示粘度计检测器联用的凝胶渗透色谱 (GPC-DV)。这些用于长链支化检测的技术的使用和以下的原理已经在文献中充分论证过了。见,例如,Zimm,B.H.and Stockmayer,W.H.,J.Chem.Phys.,17,1301(1949)and Rudin,A.,Modern Methods of PolymerCharacterization,John Wiley&Sons,NewYork(1991)pp.103-112。

[0167] 与"基本线性乙烯聚合物"相反,"线性乙烯聚合物"表示聚合物缺少可测量或可论证的长链分支,即,聚合物每 1000 个总碳原子平均由小于 0.01 个长链分支取代。

[0168] 用于本发明的均匀支化的乙烯聚合物将优选地具有单一的熔化峰，如使用差示扫描量热法 (DSC) 所测量的，相反地，非均匀支化的线性乙烯聚合物具有两个或更多个熔化峰（归因于非均匀支化的聚合物的宽支化分布）。

[0169] 均匀支化的线性乙烯互聚物是已知种类的聚合物，其具有线性聚合物主链，不可检测的长链支化和窄分子量分布。这样的聚合物是乙烯和至少一种具有 3 至 20 个碳原子的 α - 烯烃共聚单体的互聚物，优选为乙烯与 C_3-C_{20}a 烯烃的共聚物，更优选为乙烯与以下烯烃的共聚物：丙烯，1- 丁烯，1- 戊烯，1- 己烯，1- 庚烯或 1- 辛烯，甚至更优选为丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯。

[0170] 该类聚合物例如由 Elston 公开于美国专利 3,645,992，已经开发使用茂金属催化剂制备这样的聚合物的之后的工艺，显示于，例如，EP0129368，EP0260999，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 WO90/07526，和其它文献。聚合物可以通过常规聚合工艺（例如，气相，淤浆，溶液，和高压）制备。

[0171] 在本发明优选的实施方式中，基于乙烯的互聚物用作接枝反应中的基础聚合物。在进一步的实施方式中，基于乙烯的互聚物是包含至少一种 α - 烯烃的乙烯 / α - 烯烃互聚物。在另一种实施方式中，互聚物还包含至少一种二烯。

[0172] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 小于或等于 10，优选为小于或等于 5。更优选地，乙烯 / α - 烯烃聚合物的分子量分布为 1.1 至 5，更优选为约 1.5 至 4。本申请包括并公开了约 1 至 5 的所有单个值和子范围。

[0173] 共聚单体包括但不限于，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，卤素取代的苯乙烯，烷基取代的苯乙烯，四氟乙烯，乙烯基苯并环丁烯，环烷烃，环烯烃（例如，环戊烯，环己烯，环辛烯），及其混合物。通常和优选地，乙烯与一种 C3-C20 α - 烯烃共聚。优选的共聚单体包括丙烯，1- 丁烯，1- 戊烯，1- 己烯，1- 庚烯和 1- 辛烯，更优选地包括丙烯，1- 丁烯，1- 己烯和 1- 辛烯。

[0174] 说明性的 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。α - 烯烃期望地为 C3-C10 α - 烯烃。优选地，α - 烯烃是丙烯，1- 丁烯，1- 己烯或 1- 辛烯。说明性的互聚物包括乙烯 / 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 / 二烯改性的 (EAODM) 互聚物，例如乙烯 / 丙烯 / 二烯改性的 (EPDM) 互聚物和乙烯 / 丙烯 / 辛烯三元共聚物。优选的共聚物包括 EP、EB、EH 和 EO 聚合物。

[0175] 适宜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- 十一碳二烯；降冰片烯；四环十二烯；或其混合物；优选为丁二烯；己二烯；和辛二烯；最优选为 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)。

[0176] 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 乙烯基芳族化合物，包括苯乙烯，邻 - 甲基苯乙烯，间 - 甲基苯乙烯，和对 - 甲基

苯乙烯，二乙烯基苯，乙烯基联苯，乙烯基萘；和卤素取代的 C8-40 乙烯基芳族化合物，例如氯苯乙烯和氟苯乙烯。

[0177] 在另一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的熔体指数 (I_2) 为 0.01g/10min 至 1000g/10min，优选为 0.01g/10min 至 500g/10min，更优选为 0.01g/10min 至 100g/10min，使用 ASTM D-1238(190° C，2.16kg 载荷) 确定。本申请包括并公开了 0.01g/10min 至 1000g/10min 的所有单个值和子范围。

[0178] 在另一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的百分比结晶度小于或等于 60%，优选为小于或等于 50%，更优选为小于或等于 40%，通过 DSC 测得。优选地，这些聚合物的百分比结晶度为 2% 至 60%，包括 2% 至 60% 的所有单个值和子范围。本申请公开了这样的单个值和子范围。

[0179] 在另一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的密度小于或等于 0.93g/cc，优选为小于或等于 0.92g/cc，更优选为小于或等于 0.91g/cc。在另一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的密度大于或等于 0.85g/cc，优选为大于或等于 0.86g/cc，更优选为大于或等于 0.87g/cc。

[0180] 在另一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的密度为 0.85g/cm^3 至 0.93g/cm^3，优选为 0.86g/cm^3 至 0.92g/cm^3，更优选为 0.87g/cm^3 至 0.91g/cm^3。本申请包括并公开了 0.85g/cm^3 至 0.93g/cm^3 的所有单个数值和子范围。

[0181] 在另一种实施方式中，包含酰亚胺官能度的最终官能化的乙烯 / α - 烯烃互聚物的熔体指数 (I_2) 为 0.01g/10min 至 1000g/10min，优选为 0.01g/10min 至 500g/10min，更优选为 0.01g/10min 至 100g/10min，使用 ASTM D-1238(190° C，2.16kg 载荷) 确定。本申请包括并公开了 0.01g/10min 至 1000g/10min 的所有单个值和子范围。

[0182] (b) 基于丙烯的聚合物

[0183] 聚丙烯基础聚合物可以是丙烯 / α - 烯烃共聚物。在一种特定的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的特征在于具有基本上全同立构的丙烯序列。“基本上全同立构的丙烯序列”表示该序列具有全同立构的三元组 (mm)，该三元组通过 ^{13}C NMR 测量为大于约 0.85；在可替换的实施方式中，大于约 0.90；在另一种可替换的实施方式中，大于约 0.92；和在另一种可替换的实施方式中，大于约 0.93。全同立构的三元组是本领域熟知的并且描述于，例如，美国专利 5,504,172 和国际公开 WO00/01745，其指以通过 ^{13}C NMR 谱所确定的共聚物分子链中的三元组单元计的全同立构序列。

[0184] 丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 0.1 至 500g/10 分钟，根据 ASTM D-1238(在 230° C/2.16Kg) 测得。本申请包括并公开了 0.1 至 500g/10 分钟的所有单个值和子范围；例如，熔体流动速率可以为下限值 0.1g/10 分钟，0.2g/10 分钟，或 0.5g/10 分钟至上限值 500g/10 分钟，200g/10 分钟，100g/10 分钟，或 25g/10 分钟。例如，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 0.1 至 200g/10 分钟；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动的熔体流动速率可以为 0.2 至 100g/10 分钟；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 0.2 至 50g/10 分钟；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 0.5 至 50g/10 分钟；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 1 至 50g/10 分钟；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 1 至 40g/10 分钟；或在可替换

的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体流动速率可以为 1 至 30g/10 分钟。

[0185] 丙烯 / α - 烯烃共聚物的结晶度为至少 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）至 30 重量 %（熔解热小于 50 焦耳 / 克）。本申请包括并公开 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）至 30 重量 %（熔解热小于 50 焦耳 / 克）的所有单个数值和子范围；例如，结晶度可以为下限值 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）、2.5%（熔解热为至少 4 焦耳 / 克）、或 3%（熔解热为至少 5 焦耳 / 克）至上限值 30 重量 %（熔解热小于 50 焦耳 / 克）、24 重量 %（熔解热小于 40 焦耳 / 克）、15 重量 %（熔解热小于 24.8 焦耳 / 克）或 7 重量 %（熔解热小于 11 焦耳 / 克）。例如，丙烯 / α - 烯烃共聚物的结晶度可以为至少 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）至 24 重量 %（熔解热小于 40 焦耳 / 克）；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的结晶度可以为至少 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）至 15 重量 %（熔解热小于 24.8 焦耳 / 克）；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的结晶度可以为至少 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）至 7 重量 %（熔解热小于 11 焦耳 / 克）；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的结晶度可以为至少 1 重量 %（熔解热为至少 2 焦耳 / 克）至 5 重量 %（熔解热小于 8.3 焦耳 / 克）。结晶度经以上所述的 DSC 方法测量。丙烯 / α - 烯烃共聚物包含得自丙烯的单元和得自一种或多种 α - 烯烃共聚单体的聚合单元。用来制造丙烯 / α - 烯烃共聚物的示例性共聚单体是 C_2、和 C_4 至 C_{10} α - 烯烃；例如，C_2，C_4，C_6 和 C_8 α - 烯烃。

[0186] 丙烯 / α - 烯烃共聚物包含 1 至 40 重量 % 的一种或多种 α - 烯烃共聚单体。本申请包括并公开了 1 至 40wt% 的所有单个数值和子范围；例如，共聚单体含量可以为下限值 1wt%、3wt%、4wt%、5wt%、7wt%、或 9wt% 至上限值 40wt%、35wt%、30wt%、27wt%、20wt%、15wt%、12wt%、或 9wt%。例如，丙烯 / α - 烯烃共聚物包含 1 至 35 重量 % 的一种或多种 α - 烯烃共聚单体；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物包含 1 至 30 重量 % 的一种或多种 α - 烯烃共聚单体；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物包含 3 至 27 重量 % 的一种或多种 α - 烯烃共聚单体；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物包含 3 至 20 重量 % 的一种或多种 α - 烯烃共聚单体；或在可替换的实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物包含 3 至 15 重量 % 的一种或多种 α - 烯烃共聚单体。

[0187] 丙烯 / α - 烯烃共聚物的分子量分布 (MWD) 为 3.5 或更少，该分子量分布定义为重均分子量除以数均分子量 (M_w/M_n)；在可替换的实施方式中为 3.0 或更少；或在另一种可替换的实施方式中为 1.8 至 3.0。

[0188] 这样的丙烯 / α - 烯烃共聚物还详细地描述于美国专利 6,960,635 和 6,525,157，通过参考并入本申请。这样的丙烯 / α - 烯烃共聚物以商业名称 VERSIFY™ 商购于 The Dow Chemical Company，或以商业名称 VISTAMAXX™ 商购于 ExxonMobil Chemical Company。

[0189] 在一种实施方式中，丙烯 / α - 烯烃共聚物的特征还在于，包含 (A)60 至小于 100wt%，优选为 80 至 99wt％和更优选为 85 至 99wt％的得自丙烯的单元，和 (B) 大于 0 至 40wt％，优选为 1 至 20wt%，更优选为 4 至 16wt％和甚至更优选为 4 至 15wt％的得自乙烯和 / 或 C_{4-10} α - 烯烃中至少一种的单元；并且包含平均至少 0.001 个长链分支 /1000 个总碳原子，优选为平均至少 0.005 个长链分支 /1000 个总碳原子并且更优选为平均至少 0.01 个长链分支 /1000 个总碳原子。丙烯 / α - 烯烃共聚物中长链分支的最大值不是关键的，但是通常其不超过 3 个长链分支 /1000 个总碳原子。本申请使用的术语长链分支表示比短链分支

多至少一个 (1) 碳原子的链长度，而短链分支，如本申请所使用，表示比共聚单体中碳原子数少两个 (2) 碳原子的链长度。例如，丙烯 /1- 辛烯互聚物具有长度为至少七个 (7) 碳原子的长链分支的主链，但是这些主链也具有长度仅为六个 (6) 碳原子的短链分支。这样的丙烯 / α - 烯烃共聚物更详细地描述于美国临时专利申请 60/988,999 和国际专利申请 PCT 申请 PCT/US08/082599，各篇通过参考并入本申请。

[0190] (c) 烯烃嵌段共聚物

[0191] 在某些选择的实施方式中，烯烃嵌段共聚物，例如，乙烯多嵌段共聚物，例如描述于国际公开 WO2005/090427 和美国专利申请序列号 11/376,835 的那些，可以用作聚烯烃。这样的烯烃嵌段共聚物可以是乙烯 / α - 烯烃互聚物 ：

[0192] (a) 约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n、至少一个以摄氏度计的熔点 T_m、和以克 / 立方厘米计的密度 d，其中 T_m 和 d 的数值符合以下关系 ：

[0193] $T_m > -2002.9+4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ；或

[0194] (b) 约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n，并且其特征在于以 J/g 计的熔解热 ΔH、和以摄氏度计的 Δ 量 ΔT（定义为最高的 DSC 峰和最高的 CRYSTAF 峰之间的温度差），其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系 ：

[0195] 对于 ΔH 大于 0 并最高为 130J/g，$\Delta T > -0.1299(\Delta H)+62.81$，

[0196] 对于 ΔH 大于 130J/g，$\Delta T \geq 48^\circ$ C，

[0197] 其中所述 CRYSTAF 峰使用至少 5% 的累积聚合物确定，以及如果小于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰，则 CRYSTAF 温度为 30° C ；或

[0198] (c) 特征在于，用乙烯 / α - 烯烃互聚物的压塑膜测量的在 300% 应变和 1 个循环时的弹性回复率 Re，以百分率计，以及具有密度 d，以克 / 立方厘米计，其中当所述乙烯 / α - 烯烃互聚物基本不含交联相时，所述 Re 和 d 的数值满足以下关系 ：

[0199] $Re>1481-1629(d)$ ；或

[0200] (d) 当使用 TREF 分级时具有在 40° C 和 130° C 之间洗脱的分子级分，其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯共聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%，其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体、并且其熔体指数、密度、和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）与所述乙烯 / α - 烯烃互聚物的这些性质相差 ±10% 以内 ；或

[0201] (e)25° C 的储能模量 G'(25° C)、和 100° C 的储能膜量 G'(100° C)，其中 G'(25° C) 与 G'(100° C) 的比率为约 1:1 至约 9:1。

[0202] 乙烯 / α - 烯烃互聚物也可以 ：

[0203] (a) 当使用 TREF 分级时具有在约 40° C 至约 130° C 洗脱的分子级分，其特征在于所述分子级分的嵌段指数为至少 0.5 且至多约 1，以及分子量分布 Mw/Mn 大于约 1.3 ；或

[0204] (b) 平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0，以及分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3。

[0205] (d) 聚烯烃共混物

[0206] 在另一种实施方式中，使两种或更多种聚烯烃的共混物经受官能化反应，例如如上讨论的基于乙烯的聚合物和如上讨论的基于丙烯的聚合物的共混物。在可替换的实施方式中，一种或多种第一官能化的聚烯烃可以进一步与一种或多种非官能化的聚合物（例如以上所述作为基础聚合物的聚烯烃）进一步共混和 / 或混配。

[0207] (e) 另外的反应和 / 或共混物

[0208] 以上所述的胺官能化的聚烯烃或羟基官能化的聚烯烃可以与第二聚合物通过熔融反应例如在 Brabender 混合机或挤出机中反应或共混。这可以在与官能化反应相同的反应器中进行，或然后在另一个熔融反应器中进行。反应时间和温度将取决于存在的聚合物。因此，例如，胺官能化的聚丙烯（氨基 -PP）可以与聚丙烯中的苯乙烯 - 马来酸聚合物的共混物熔融反应 / 共混。

[0209] 类似地，可以制备包含聚烯烃、胺化聚烯烃和其它聚合物（例如与胺化聚烯烃具有反应性或以其它方式与胺化聚烯烃相容的工程热塑性材料）的聚烯烃共混物，该共混物具有改善的聚烯烃、其它聚合物、和胺化聚烯烃之间的总的共混物相容性。而且，官能化的聚烯烃或共混物可以与一种或多种热塑性聚合物或热固性聚合物共混。

[0210] 加工助剂例如增塑剂也可以包含在单独的共混物组分中或添加到最终共混物中。这些包括但不限于，邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异丁酯，天然油例如羊毛脂，和石蜡，得自石油精炼的脂环烃油和芳族油，和得自松香或石油原料的液体树脂。用作加工助剂的示例性的一类油包括白色矿物油例如 Kaydol$_{TM}$ 油（购自 Witco 并且是 Witco 的注册商标）和 Shellflex™371 环烷油（购自 Shell Oil Company 并且是 Shell Oil Company 的注册商标）。另一种适宜的油是 Tuno™ 油（购自 Lyondell 并且是 Lyondell 的注册商标）。

[0211] (f) 添加剂

[0212] 通常，用于本发明的聚合物和树脂用一种或多种稳定剂如抗氧化剂处理，所述抗氧化剂例如 Irganox™1010 和 Irgafos™168，都由 Ciba SpecialtyChemicals 提供。在挤出或其它熔融过程之前，聚合物通常用一种或多种稳定剂处理。其它聚合物添加剂包括但不限于，紫外光吸收剂，抗静电剂，颜料，染料，成核剂，填料，增滑剂，阻燃剂，增塑剂，加工助剂，润滑剂，稳定剂，消烟剂，粘度控制剂和抗粘连剂。

[0213] (2) 第二官能化的聚烯烃

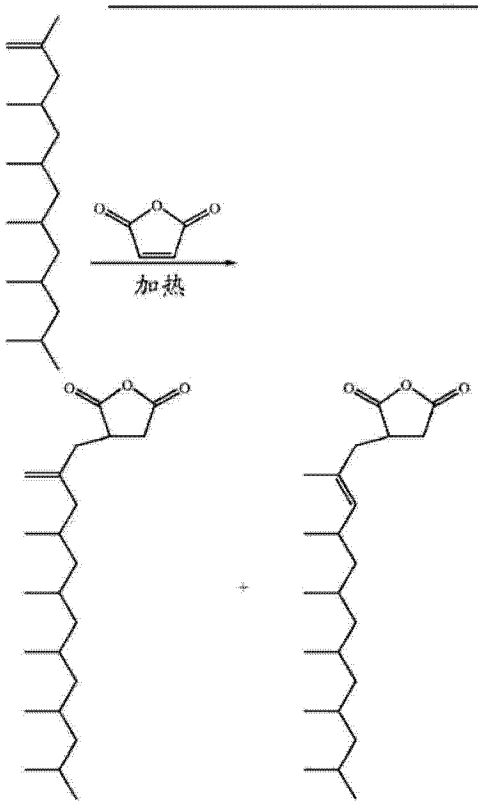
[0214] 水分散体可以任选地包含小于 40 重量 % 的源自第二官能化的聚烯烃的单元，基于固体内容物的总重量；例如，小于 30wt％；或在可替换的实施方式中，小于 20wt％；或在可替换的实施方式中，小于 10wt％。第二官能化的聚烯烃包括聚丙烯，即聚丙烯的均聚物和聚丙烯和一种或多种 α - 烯烃的共聚物，所述 α - 烯烃例如乙烯、己烯、和辛烯，其中连接的高含量琥珀酸酐不会显著影响聚丙烯及其水解衍生物的物理性质。

[0215] 本申请描述的方法的关键是使用经 ene 反应接枝到亚乙烯基封端的聚丙烯上形成的琥珀酸类封端的聚丙烯。该聚丙烯通常但是不排他地通过茂金属催化制备。已经发现，将马来酸酐接枝到该聚合物上不会导致显著的链断裂或聚合。在一种非限制性实施方式中，该方法包括在聚丙烯的存在下加热马来酸酐，该聚丙烯已经使用茂金属催化剂以使得在各分子上得到单个末端亚乙烯基团的方式形成。最通常地，这些茂金属聚合反应在氢气（这会加速聚合反应并降低聚合物的分子量）的存在下进行，这得到不具有末端亚乙烯基的聚合物。这些饱和的聚合物在本发明的方法中不起作用，因此丙烯在茂金属催化剂的存在下的聚合反应优选地在极少或没有氢气或其它转移剂例如三乙基硅烷等的情况下进行。

[0216] 该 ene 反应示意性地如下显示：

[0217]

马来酸酐连接到亚乙烯基封端的聚丙烯上的 ene 反应

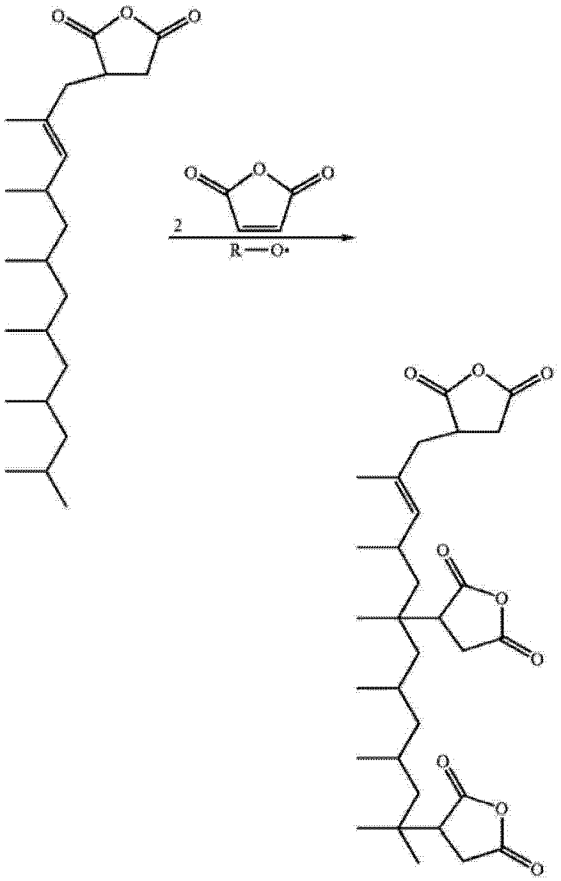


[0218] 可以使用任何形式的聚丙烯；例如间同立构聚丙烯，半间同立构聚丙烯，全同立构聚丙烯，半全同立构聚丙烯，和无规立构聚丙烯。聚丙烯可以通过多种过渡金属催化剂制备。

[0219] 另外将更多马来酸酐接枝到上述接枝聚合物上不会显著影响双键。将所有的马来酸酐加成到聚丙烯的主链上。这示意性地如下显示：

[0220]

马来酸酐接枝到琥珀酸类封端的聚丙烯上



[0221] 尽管低于 5wt％的马来酸酐结合水平当然可行，但是本申请描述的方法促进达到较高水平的总马来酸酐结合水平，大致是约 5 至约 45wt％，可替换地为约 10 至约 45wt％。

[0222] 在方法的一种非限制性实施方式中，在 ene 反应中，一摩尔当量的聚丙烯（具有末端不饱和度）与约一摩尔当量的马来酸酐反应。施加热量，但是这通常对于必须制备聚丙烯熔体足够简单，由此可以混合反应物。

[0223] 在方法的另一种非限制性实施方式中，在进一步添加马来酸酐时，具有末端琥珀酸酐部分和源自 ene 反应的单不饱和度的聚丙烯在自由基引发存在下与另外的马来酸酐混合。自由基引发可以是任何通常使用形式的自由基引发，这包括但不限于，过氧化物，通过紫外线辐射、γ 辐射的光引发，金属络合物及其组合。在本发明的一种非限制性实施方式中，过氧化物引发剂是二叔丁基过氧化物。

[0224] 当纯粹进行进一步添加马来酸酐时，必须加热混合物至至少熔融状态以允许反应物的混合。反应温度将取决于自由基源和聚合物熔点并且可以为约 60° C 至约 200° C。方法的两个步骤都可以在环境压力进行。由于马来酸酐在较高温度下易挥发，反应可以在密封容器中进行。

[0225] 在方法的另一种非限制性实施方式中，具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的聚丙烯可以溶解于溶剂中，在混合过程中可以减少或消除加热。聚丙烯反应物的适宜溶剂包括但不必限于，甲苯，二甲苯，及其混合物。

[0226] 取代有马来酸酐的产物聚丙烯的分子量 (M_n) 可以为约 500 且至多约 150,000 道尔顿，可替换地为至多约 50,000 道尔顿，在另一种非限制性的实施方式中为至多约 10,000

道尔顿，在另一种非限制性的实施方式中为 600 至约 5000 道尔顿。

[0227] 在一种实施方式中，第二官能化的聚合物的熔点为 50 至 120° C；例如，50 至 120° C，或 50 至 115° C，或 50 至 110° C，或 50 至 100° C。

[0228] 在一种实施方式中，第二官能化的聚烯烃通过包括以下步骤的方法获得：(a) 使具有末端不饱和度的丙烯 / 己烯共聚物与马来酸酐以 1:1 的摩尔比反应，以制备具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的琥珀酸酐末端官能化的丙烯 / 己烯共聚物，和然后 (b) 使具有末端琥珀酸酐部分和单不饱和度的琥珀酸酐末端官能化的丙烯 / 己烯共聚物与另外的马来酸酐在自由基引发的存在下反应，以制备所述第二官能化的聚烯烃，其中所述第二官能化的聚烯烃的琥珀酸酐取代基为 5 至 45wt％，基于第二官能化的聚烯烃的重量。

[0229] 这类官能化的聚合物进一步描述于美国专利申请 2006/0084764 和 2005/0203255，和美国专利 7,183,359，这些文献中描述这类官能化聚合物的部分各自通过参考并入本申请。

[0230] (3) 溶剂

[0231] 助粘剂系统还包含溶剂。溶剂可以是任何溶剂；例如，溶剂可以是有机溶剂、无机溶剂、其组合及其混合物。本发明的助粘剂系统包含 35 至 80 体积％的一种或多种溶剂，基于助粘剂系统的总体积。在特定的实施方式中，溶剂含量可以为 35 至 75 体积％，或在可替换的实施方式中为 35 至 70 体积％，或在可替换的实施方式中为 45 至 60 体积％，基于助粘剂系统的总体积。这样的溶剂包括但不限于甲苯，二甲苯，AROMATIC100，N- 丙基丙酸酯，N- 丁基丙酸酯，N- 戊基丙酸酯，其混合物，及其组合。这样的溶剂是商业上可以获得的，例如以商业名称 AROMATIC100 商购自 ExxonMobil，和以商业名称 UCAR N- 烷基丙酸酯商购自 The Dow Chemical Company。

[0232] (5) 另外的组分

[0233] 根据本发明的助粘剂系统可以进一步包含任选的一种或多种粘合剂组分，例如热塑性丙烯酸类酯，可以以商品名 PARALOID 得自 The DowChemical Company，例如 B48N 或 B99，或者聚酯，例如含 OH 聚酯，可以以商品名 Desmophen 得自 Bayer；或者聚异氰酸酯，例如，芳族的，可以以商品名 Desmodur 得自 Bayer；任选的一种或多种添加剂；任选的一种或多种填料和颜料，例如二氧化钛，云母，碳酸钙，硅石，氧化锌，磨碎玻璃，三水合铝，滑石，三氧化锑，飞灰和粘土；任选的一种或多种导电填料，例如炭黑；任选的一种或多种助溶剂，例如二醇，二醇醚，2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇单异丁酸酯，醇，溶剂油 (mineral spirits) 和苯甲酸酯；任选的一种或多种表面活性剂；任选的一种或多种消泡剂；任选的一种或多种防腐剂，例如抗微生物剂，防霉剂，杀真菌剂，除藻剂及其组合；任选的一种或多种流变学改性剂；任选的一种或多种中和剂，例如氢氧化物，胺，氨和碳酸盐。

[0234] (5) 另外的着色剂组分

[0235] 本发明的实施方式也可以使用着色剂作为助粘剂系统的一部分。可以使用多种颜色。实例包括颜色，例如黄色，品红，和青色。作为黑色着色剂，可以使用炭黑、和使用以下所示的黄色 / 品红 / 青色着色剂调成黑色的着色剂。本申请使用的着色剂包括染料、颜料、和预混合物等。这些着色剂可以单独使用、以混合物形式使用、或作为固溶液使用。在各种实施方式中，颜料可以提供为以下形式：未处理颜料、处理的颜料、预研磨的颜料、颜料粉末、颜料压滤饼、颜料母料、回收颜料、以及固体或液体颜料预混合物。如本申请所使用，未处理

颜料是下述颜料颗粒，未对其表面施用润湿处理，例如使各种涂料沉积到其表面上。未处理颜料和处理的颜料进一步在PCT公开WO2005/095277和美国专利申请公开20060078485中讨论，这些文献的相关部分通过参考并入本申请。相反，处理的颜料可以已经经历了润湿处理，例如从而在颗粒表面提供金属氧化物涂层。金属氧化物涂层的实例包括氧化铝、二氧化硅、和氧化锆。回收颜料也可以用作起始颜料颗粒，其中回收颜料是在品质不足以作为涂布颜料出售的润湿处理之后的颜料。

[0236] 示例性的着色剂颗粒包括但不限于下述颜料，例如可以使用黄色着色剂，代表性的化合物为稠合偶氮化合物、异吲哚酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属络合次甲基化合物、和烯丙基酰胺化合物作为颜料。作为品红着色剂，可以使用稠合偶氮化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌、喹吖酮化合物、碱染料色淀(base dye lake)化合物，萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物、和二萘嵌苯化合物。作为青色着色剂，可以使用铜酞菁化合物及其衍生物、蒽醌化合物、碱染料色淀化合物等。

[0237] 形成助粘剂系统

[0238] 根据本发明的助粘剂系统可以通过任何数目的本领域技术人员已知的方法形成。在一种实施方式中，上文所述的一种或多种第一官能化的聚烯烃和任选的一种或多种第二官能化的聚烯烃溶解在上文所述的一种或多种溶剂中，例如在25° C至120° C的温度。

[0239] 一种或多种第一官能化聚烯烃和任选的一种或多种第二官能化聚烯烃可以同时溶解在一种或多种溶剂中；或者在替换性实施方式中，一种或多种第一官能化聚烯烃和任选的一种或多种第二官能化聚烯烃可以相继溶解在一种或多种溶剂；或者在替换性实施方式中，一种或多种第一官能化聚烯烃和任选的一种或多种第二官能化聚烯烃可以顺序或者并列溶解在一种或多种溶剂中，然后合并在一起。在替换性实施方式中，一种或多种第一官能化聚烯烃和任选的一种或多种第二官能化聚烯烃可以任选地在过氧化物和热量存在下进行混配，然后溶解在一种或多种溶剂中。制备根据本发明的助粘剂系统的方法并不受具体限制。一种或多种第一官能化聚烯烃或一种或多种第二官能化聚烯烃可以为粒料、粉末或薄片形式。

[0240] 在一种实施方式中，本发明还提供制备助粘剂系统的方法，包括以下步骤：(1)选择至少60重量％的第一官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量；(2)任选地选择小于40重量％的第二官能化的聚烯烃，基于固体内容物的总重量，其中所述第二官能化的聚烯烃包含丙烯的均聚物或者丙烯与己烯、辛烯和/或其它类似α-烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物在聚丙烯主链上具有单不饱和度，末端琥珀酸酐部分，和另外的琥珀酸酐取代基，其中所述琥珀酸酐取代基占第二官能化的聚烯烃的约5至约45wt％；(3)在所述一种或多种溶剂存在下，例如在25° C至120° C的温度混合所述第一官能化的聚烯烃和任选的第二官能化的聚烯烃；和(4)从而形成所述助粘剂系统。

[0241] 最终用途应用

[0242] 本发明的助粘剂系统可以用于，例如，不同的涂层应用，例如汽车涂层应用、作为某些低表面能塑料基底例如热塑性聚烯烃(“TPO”)的助粘剂。

[0243] 助粘剂系统可以经任何方法施用于基底、制品、或结构体的一个或多个表面。这样的方法包括但不限于喷涂、浸渍、辊涂、印刷和本领域技术人员通常已知的任何其它常规技术。助粘剂系统可以在高于约5° C的温度施用于基底、制品、或结构体的一个或多个表面；

例如，在 25° C 至 400° C 的温度；或在可替换的实施方式中，其可以用作基底例如玻璃纤维的上胶剂以制备玻璃纤维增强的聚丙烯或 TPO，或以提供天然纤维和 PP 或 TPO 基底之间的粘合以使得能够增强。这样的基底包括但不限于，热塑性聚烯烃（“TPO”），和玻璃纤维增强的聚丙烯基底或天然纤维增强的 PP 或 TPO。本发明助粘剂系统可以用作以下应用的助粘层：汽车内部应用例如仪表板，汽车外部应用例如保险杠，或其它非汽车应用例如在包装、玩具、娱乐设施、水产业、土工布、运动品、器具、消费电子产品、家具、海运、屋顶隔膜和玩具中的应用。

[0244] 这样的涂布的基底可以进一步涂布有另一面涂层系统。将本发明的助粘剂系统施用于基底、制品、或结构体的一个或多个表面，然后施用面涂层。面涂层可以在中间的烘焙步骤之后施用，即移除至少一部分溶剂；或在可替换的实施方式中，面涂层可以无需中间的烘焙步骤施用。在可替换的实施方式中，将本发明的助粘剂系统施用于基底、制品、或结构体的一个或多个表面，然后在施用面涂层之前移除至少一部分溶剂。在面涂层至少部分干燥之后，可以进一步施用透明涂层。在可替换的实施方式中，助粘剂系统可以与面涂层混合，然后可以将混合物施用于基底、制品、或结构体的一个或多个表面。

[0245] 在一种实施方式中，助粘剂系统形成粘合层，即膜，其与基底、制品、或结构体的一个或多个表面连接。粘合层的厚度可以为 1 至 30μm；例如 5 至 15μm。

[0246] 在另一种可替换的实施方式中，多层结构体包括：(a) 至少一个或多个基底层；(b) 至少一个或多个粘合层，其中所述一个或多个粘合层包括源自助粘剂系统的膜；(c) 至少一个或多个外层；其中所述粘合层置于所述一个或多个基底层和所述一个或多个外层之间。

[0247] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供制备多层结构体的方法，包括以下步骤：(1) 选择至少一个或多个基底层；(2) 选择助粘剂系统；(3) 将所述助粘剂系统施用于所述基底层的至少一个表面；(4) 移除至少一部分的溶剂；(5) 从而形成与所述基底层相连的粘合层；(6) 在所述粘合层上形成至少一个或多个外层；和 (7) 从而形成多层结构体。

[0248] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供涂料制剂，其包含至少上文所述的助粘剂系统。

[0249] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供包括源自上文所述涂料制剂的膜的涂料层。

[0250] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供多层结构体，包括：(a) 至少一个或多个基底层；(b) 至少一个或多个涂料层，其中所述至少一个或多个涂料层包括源自上文所述涂料制剂的膜；和 (c) 任选的一个或多个外层。

[0251] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供制备多层结构体的方法，包括以下步骤：(1) 选择至少一个或多个基底层；(2) 选择上文所述的助粘剂系统；(3) 将所述助粘剂系统施用于所述基底层的至少一个表面；(4) 移除至少一部分的溶剂；(5) 从而形成与所述基底层相连的粘合层；(6) 在所述粘合层上形成至少一个或多个外层；和 (7) 从而形成多层结构体。

[0252] 在另一种可替换的实施方式中，本发明还提供制备多层结构体的方法，包括以下步骤：(1) 选择至少一个或多个基底层；(2) 选择上文所述的涂料制剂；(3) 将所述涂料制剂施用于所述基底层的至少一个表面；(4) 移除至少一部分的溶剂；(5) 从而形成与所述基

底层相连的涂料层；(6) 在所述涂料层上任选地形成一个或多个外层；和 (7) 从而形成多层结构体。

实施例

[0253] 以下实施例说明本发明但不意图限制本发明的范围。

[0254] (I)OH-TEMPO 官能化

[0255] 制备第一官能化聚烯烃：

[0256] 第一官能化聚烯烃使用装备有 Banbury 转子的 Thermo Haake Rheomix3000 制备。对于每次运行，将市购自 The Dow Chemical Company 的 250gVERSIFY™（如表 1 所示的不同级别）（丙烯乙烯共聚物）引入到预热的 379cm3 混合室中，并分别在 170° C 和 30RPM 加热和混合，以获得聚合物熔体。将得自 A.H.Marks 的不同量的 OH-TEMPO(2,2,6,6- 四甲基 -4- 羟基 -1- 哌啶氧）和得自 Akzo Nobel 的过氧化物 Perkadox14-40(1,4- 双 (2- 叔丁基过氧异丙基）苯，40% 有效成分）以 1wt% OH-TEMPO 和相应的过氧化物量为一级加入，直至获得所需重量 % 的 OH-TEMPO。

[0257] 在聚合物熔体 (250g) 达到所需加工温度，进行 OH-TEMPO 的第一次添加 (2.5g,14.5mmol)。在 30rpm 混合硝基氧一分钟，然后加入相应量的 Perkadox14-40B-PD(4.10g,40wt%，在白粉载体上，即，1.64g 的活性物质，4.85mmol)。继续混合 6 分钟，然后第二次添加 1 重量 % 的 OH-TEMPO 和相应量的过氧化物。重复该过程，直至向聚合物中加入了 6wt% OH-TEMPO（和相应量的过氧化物）。在最后添加之后，将混合物在 170° C 搅拌 30 分钟，然后将其冷却到大约 130° C，之后从混合机中取出。

[0258] 对于所有 VERSIFY™ 等级，制备空白样品（对比例）。对于空白样品，在 170° C 和 30RPM 混合 VERSIFY™ 聚合物 30 分钟，而不加入官能化试剂或者过氧化物。

[0259] 涂布应用：

[0260] 将如上所述的第一官能化聚烯烃和空白样品溶解在对二甲苯中 (2g/20mL)。接着，使用刮刀向 TPO 基底涂布 75μm 厚的湿膜。将涂层在室温闪蒸，接着在 110° C（炉温度，样品温度大约为 100° C) 热处理 30 分钟。然后，使用刮刀涂布面涂层（银色，固含量为大约 37.0wt%)(75μm 湿膜厚度）。在闪蒸后，该第二层在 90° C 干燥 15 分钟。最后，涂布透明涂层（固含量大约为 52.5wt%）(75μm 湿膜厚度），然后在 90° C 干燥 30 分钟。

[0261] 按照表 1A 所示，使用 4- 羟基 -TEMPO（也称作 OH-TEMPO) 官能化不同等级的丙烯乙烯共聚物（各种乙烯含量和 / 或熔体流动速率 (MFR)，在 230° C 和 2.16kg 测量，和 / 或分子量），丙烯乙烯共聚物以商品名 VERSIFY™ 市购得自 The Dow Chemical Company。

[0262] 4- 羟基含量的影响

[0263] 如上所述的第一官能化聚烯烃样品，即官能化的 VERSIFY™ 样品，溶解在对二甲苯中，得到 10-12wt% 溶液，作为助粘剂涂布到 TPO 基底上，然后涂布丙烯酸类面涂层和双组分聚氨酯透明涂料系统。面涂层是金属银色涂料。通过划格粘合性测试（干燥或者在浸水之后）评估粘合性，其中等级 5 是最佳性能，而 0 是最差等级。由于银色面涂层和下面的黑色 TPO 基底之间的颜色对比较大，能够很容易观察到对于涂层系统的破坏。此外，发现了，如果发生了失效，失效发生在助粘剂 / 面涂层界面之间。发现，TPO 和基于 VERSIFY™ 的助粘剂之间的粘合性非常好，这通过单独的粘合性测试得到了证实。将面涂层直接涂布到 TPO

而不使用助粘剂造成粘合性非常差，面涂层可以轻易从基底上剥离。同样地，使用非官能化的 VERSIFY™ 作为助粘剂不能将粘合性改善到可感知的程度。图 2 和 3 示出了官能化的 VERSIFY™3300 在不同水平的 OH-TEMPO 含量的粘合性。

[0264] 乙烯含量的影响

[0265] 在官能化的 VERSIFY™ 样品的粘合促进性能中也可以清楚地看到乙烯含量的效果。随着乙烯含量增加，性能得到改善，如图 11 所示，图 4 示出了使用 6wt％ OH-TEMPO 官能化的 VERSIFY™ 的粘合促进性能 :A) VERSIFY™3000, B) VERSIFY™3200, C) VERSIFY™3300, D) VERSIFY™3401（含有 15-17wt％的 AFFINITY™ PL1280）。

[0266] 分子量的影响

[0267] 进行粘合性试验，从而确定在两个不同的固定乙烯含量 12wt％和 15wt％下分子量的效果。结果示于图 5 中。

[0268] 粘合性的总结

[0269] 商业助粘剂 (Eastman CP343-1) 用作标准样品。图 3 总结了用 6wt％OH-TEMPO 官能化的不同等级的 VERSIFY™ 的粘合性分级，在干燥条件和 50° C 水浸 2 小时之后。

[0270] II. 马来酸酐官能化

[0271] 样品 1:

[0272] 得自 The Dow Chemical Company，商品名为 VERSIFY™2400.01 的丙烯乙烯共聚物用马来酸酐官能化得到 VERSIFY™，其具有大约 0.86 重量 ％MAH 接枝，酸值为 5.1-5.75。

[0273] 样品 2:（用羟基官能化的 VERSIFY™）

[0274] 所有批料在小型 50ml Haake 混合钵中进行，钵温为 180° C，转子速度为大约 100RPM。

[0275] 基于胺，通过移液管（乙醇胺）加入，或者吸收到树脂 (N- 甲基 -1,3- 丙烷二胺)，然后进行试验。在两种情况下，使用 2 摩尔当量胺 / 酸酐，对于乙醇胺为 0.5g，对于 N- 甲基 -1,3- 丙烷二胺为 0.73g。将 Haake 在所需温度平衡，校正转子的速度。添加完毕之后，将物质熔融 7 分钟，将其除去并在 Teflon 厚片上冷却。使用 FT-IR 进行分析，确认酸酐 (C=O;1790cm-1) 转化为相应的酰亚胺 (C=O;1705cm-1)。

[0276] 样品 2-3:(VERSIFY-g- 羟基 /VERSIFY-g- 胺）

[0277] 所有样品在小型 50ml Haake 混合器的混合钵中进行，钵温为 180° C，转子速度为大约 100RPM。基于胺，通过移液管（乙醇胺）加入，或者吸收到树脂 (N- 甲基 -1,3- 丙烷二胺)，然后进行试验。在两种情况下，使用 2 摩尔当量胺 / 酸酐，对于乙醇胺为 0.5g，对于 N- 甲基 -1,3- 丙烷二胺为 0.73g。将 Haake 混合器在所需温度平衡，校正转子的速度。添加完毕之后，将物质熔融 7 分钟，将其除去并在 Teflon 厚片上冷却。使用 FT-IR 进行分析，确认酸酐 (C=O;1790cm-1) 转化为相应的酰亚胺 (C=O;1705cm-1)。

[0278] 样品 4:(VERSIFY-g- 聚 (EO-co-PO)[Jeffamine™ M600])

[0279] 以类似于样品 2 和 3 的方式，在 Haake 混合器中经由熔体制备样品。Jeffamine M600 通过移液管加入 (4.8g)。在上述温度和速度将基础树脂熔融约 2 分钟。加入 Jeffamine，将物质再熔融 5 分钟，然后除去并在 Teflon 厚片上冷却。在样品上的分析数据表明，酸酐基本上完全转化为酰亚胺（上述 FT-IR），和聚亚烷基氧化物接枝含量为大约 3.9wt％(NMR)。

[0280] 样品 5:(VERSIFY-g-poly(EO-co-PO)[Jeffamine™ M1000])

[0281] 将 45g VERSIFY-g-MAH(0.89wt%MAH) 连同 9g Jeffamine™ M1000 溶于 400mL 的热二甲苯中。将反应溶液温度升高至回流,蒸去大约 100mL 二甲苯,共沸除去水。在回流下使得反应继续进行过夜,冷却后,通过沉淀到过量的甲醇中分离产物。过滤、洗涤以及真空在 80° C 干燥过夜后,通过质子 NMR 和 FT-IR 光谱表征产物。样品上的分析数据表明,酸酐基本上完全转化为酰亚胺 (FT-IR),和聚亚烷基氧化物接枝含量为大约 4.5wt% (NMR)。

[0282] TPO 的涂布应用 :

[0283] 注塑 TPO 基底,并切割成 6x10cm 的片材。使用超声浴,利用异丙醇洗涤 30min。在涂布应用之前,用 IPA 洗涤基底并干燥。

[0284] 将官能化的和非官能化的聚 (丙烯共聚乙烯) 样品溶在对二甲苯中,得到 10wt% 溶液。接着,使用刮板涂布 75μm 厚的湿膜。在室温静置涂层,闪蒸,接着在 90° C 热处理 15 分钟。接着,使用 Meyer 杆涂布面涂层 (银色,固含量为约 37.0wt%)(50μm 湿膜厚度)。闪蒸后,将该层在 60° C 干燥 30 分钟。最后,使用 Meyer 杆涂布透明涂层 (固含量为约 52.5wt%)(50μm 湿膜厚度),立即在 60° C 干燥 30 分钟。对于干粘合性在 24h 后进行划格测试,对于在水中在 50° C 浸渍 2h 后,进行划格测试,表 1B 总结了结果。

[0285] 对于玻璃纤维增强聚丙烯的涂布应用

[0286] 涂布一系列的玻璃纤维增强的聚丙烯 (GFRPP),玻璃纤维含量高达 50%。用 120grit 砂纸部分摩擦基底表面。然后,除去磨屑,用异丙醇擦拭表面。然后使用刮板涂布羟基 - 官能化和仲氨基官能化的 VERSIFY™2400.01(样品 2 和 3,表 1A) 的二甲苯溶液 (10wt%),形成 75um 厚的湿膜 (导致大约 7.5um 干膜厚度),在室温闪蒸后,放入 90° C 烘箱中 15min。在 24h 之后仅仅在涂布的助粘层上 (没有另外的面涂层) 进行划格测试,从而确定基底粘合性。作为对比例,将 Eastman CP0343-1 稀释到 10%,并以相同方式涂布。结果示于表 2B。

[0287] 在不背离本发明精神和实质特征的情况下,本发明可以按其它形式实施,因此,当指明本发明的范围时,应该参考所附权利要求书,而非前述说明书。

[0288] 表 1A

[0289]

VERSIFY™ 等级	乙烯 [wt%]	MFR [g/10 min], 在 230°C 和 2.16 kg 测量	T_g [°C]	Vicat [°C]	密度 [g/cm^3]
2300	12	2	-28	30	0.866
2400	15	2	-31	<20	0.858
3000	5	8	-18	93	0.888

[0290]

3200	9	8	-25	60	0.876
3300	12	8	-28	29	0.866
3401	15	8	-31	<20	0.858
4301	12	25	-29	30	0.866

[0291] 表 2A

[0292]

样品号	VERSIFY™ 等级	OH-TEMPO [wt%]*	MFR[1] [g/10 min] 在 230°C 和 2.16 kg 测量
1	DE 3300	0[2]	3.24
2	DE 3300	1	4.45
3	DE 3300	3	7.92
4	DE 3300	6	22.18
5	DE 3401	0[2]	3.90
6	DE 3401	1	5.47
7	DE 3401	3	11.54
8	DE 3401	6	20.13

[0293] *进料

[0294] VERSIFY 产品是丙烯 - 乙烯共聚物，得自 The Dow ChemicalCompany，230° C 的熔体流动速率为 8g/10min，乙烯含量分别为 12wt%(DE3300) 和 15wt%(DE3401)。

[0295] 4- 羟基 TEMPO2,2,6,6- 四甲基 -4- 羟基 -1- 哌啶氧得自 A.H.Marks。

[0296] 表 1B

[0297]

样品#	官能团	接枝水平[wt%]	粘合性
1	MAH*	0.89	5
2	-OH	0.89	5
3	-NHR	0.89	5

[0298]

4	Jeffamine M 600 聚(EO-co-PO)	3.9	5
5	Jeffamine M 1000 聚 (EO-co-PO)	4.5	5

[0299] *MFR86@230° C

[0300] 粘合性等级 :0- 无粘合性 , 5- 优异的粘合性

[0301] 表 2B

[0302]

基底	描述	样品 2	样品 3	标准样品(助粘剂 Eastman 343-1)
EP 672-2	GF-PA	0	1B	0
D100 F23-F1/S	Verklebbare GF-PP	5B	5B	0
GM 30% Natur	GF-PP	5B	5B	1-2B
D100 F30	GF-PP	5B	5B	1-2B
X140 B118/C1	GF-PP	4-5B	5B	1B
GM 50% MI	GF-PP	3-4B	4B	0
X111 F40 4/1 90°	GF-PP	5B	4-5B	0

[0303] 粘合性等级 :0- 无粘合性 , 5- 优异的粘合性

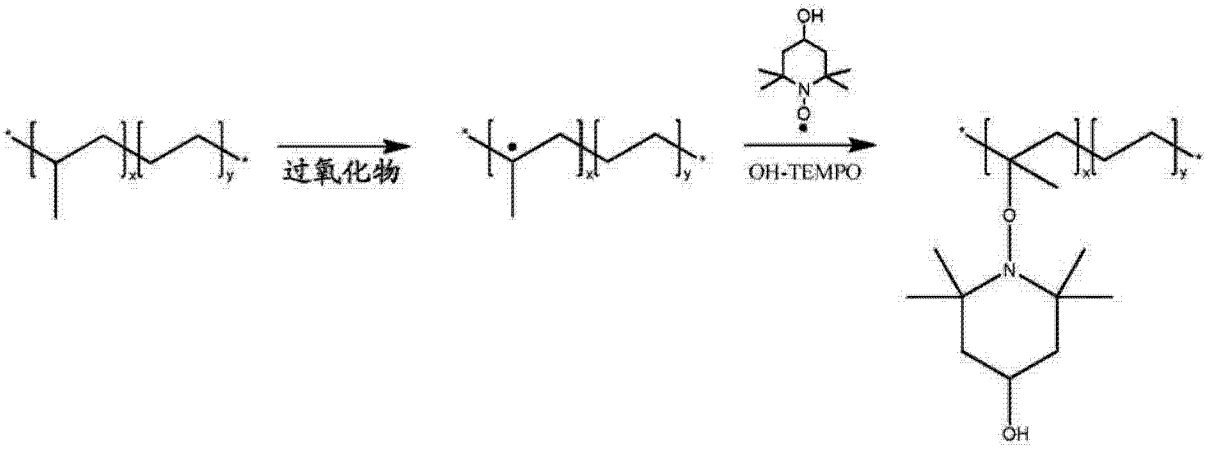


图 1

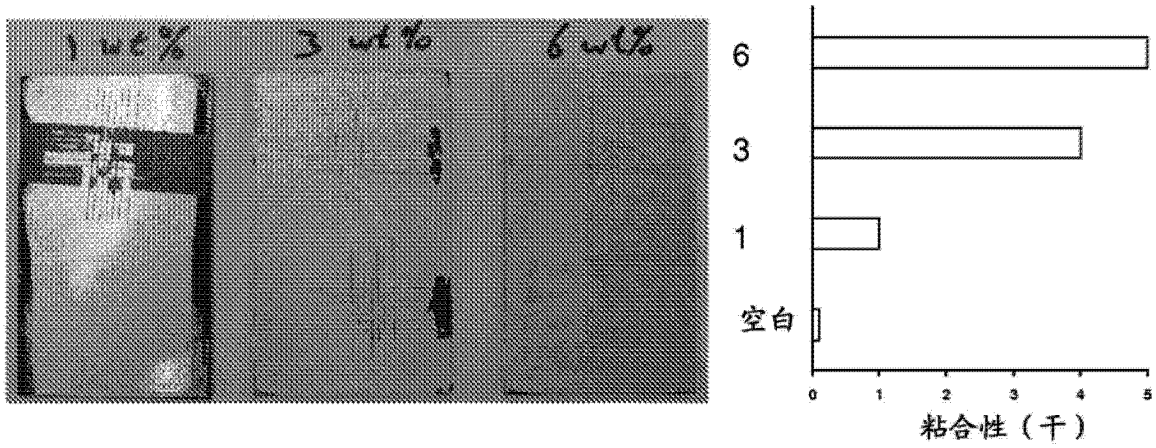


图 2 & 3

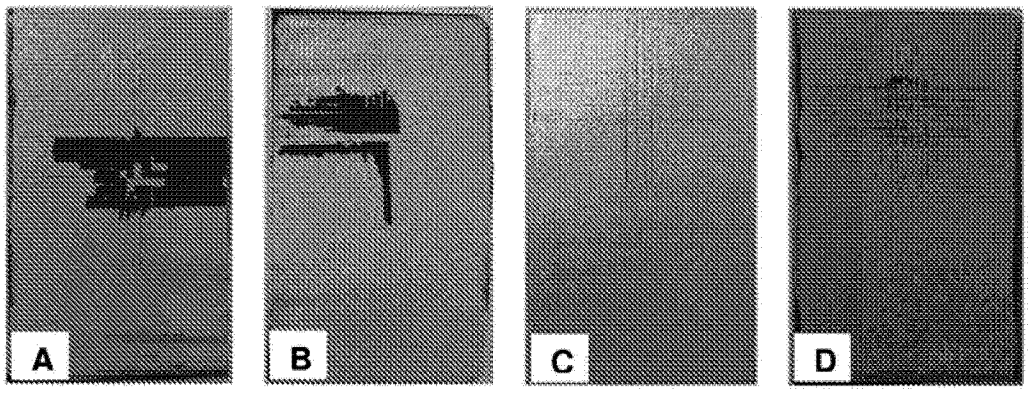


图 4

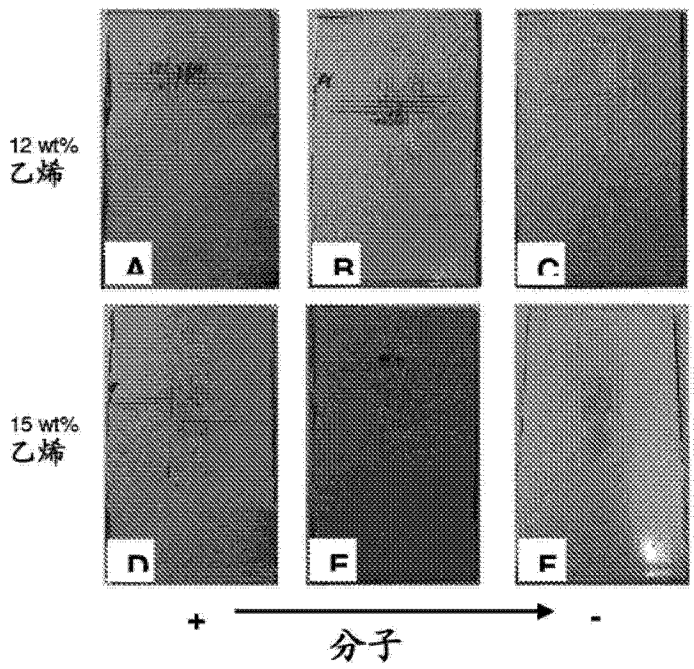

12 wt%
乙烯
15 wt%
乙烯
A
B
C
D
E
F
+
-
分子

图 5

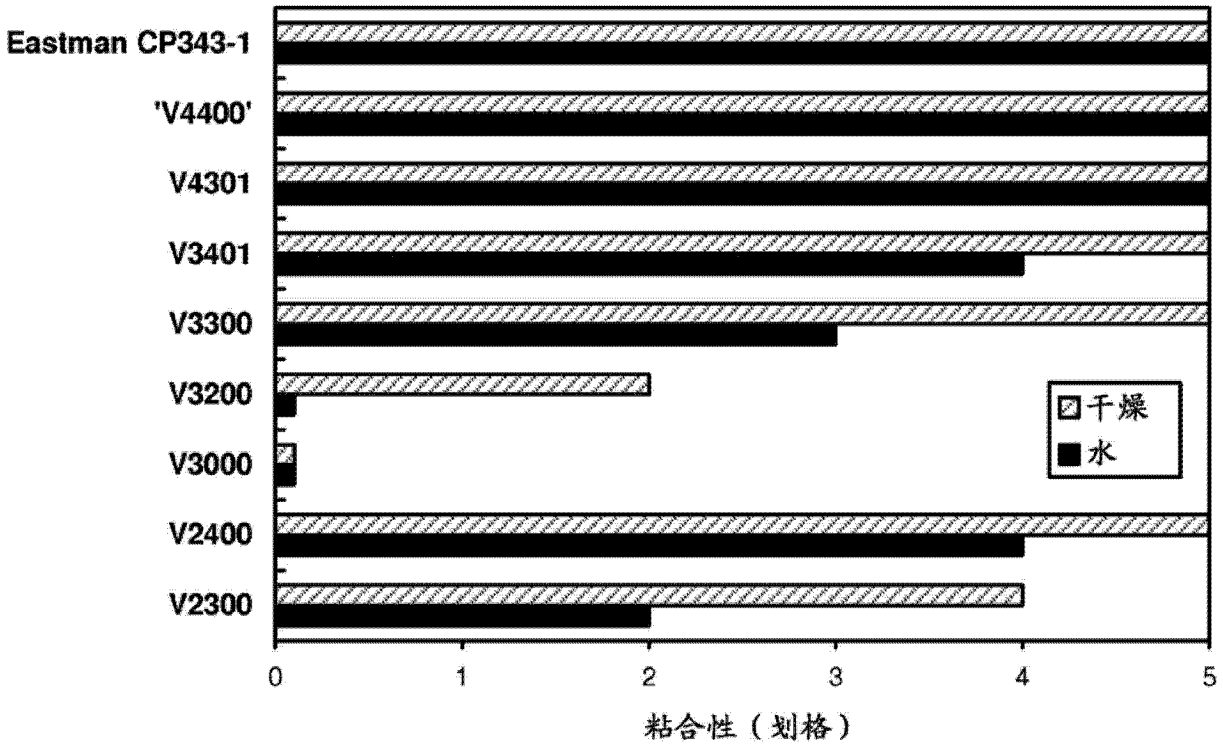

Eastman CP343-1
'V4400'
V4301
V3401
V3300
V3200
V3000
V2400
V2300
千燥
水
0
1
2
3
4
5
粘合性（划格）

图 6