



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107709448 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201680033839.2

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(22) 申请日 2016.06.20

地址 美国密歇根州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 C·里皮山 K·安德森

申请公布号 CN 107709448 A

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(43) 申请公布日 2018.02.16

代理人 封新琴

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/184,087 2015.06.24 US

C08L 23/26 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2017.12.08

CN 1248986 A, 2000.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101466809 A, 2009.06.24

PCT/US2016/038307 2016.06.20

审查员 李晨

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/209754 EN 2016.12.29

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

具有低粘度、良好机械特性和粘着性的经填充的聚合物基组合物

(57) 摘要

本发明提供一种组合物，包括以下内容：A) 第一聚合物组合物，包括酸酐官能化的乙烯基聚合物，且任选地包括乙烯基聚合物；B) 填充剂；且其中，所述酸酐官能化的乙烯基聚合物具有0.855g/cc到0.900g/cc的密度以及在177°C下具有1000cP到50,000cP的熔融粘度。

1.一种物品,包括:

与衬底接触的油漆层,所述衬底由组合物组成,所述组合物包括:

A) 第一聚合物组合物,包括酸酐官能化的乙烯基聚合物,且任选地包括乙烯基聚合物;

B) 填充剂;和

C) 任选的增粘剂;

其中,所述酸酐官能化的乙烯基聚合物具有0.855g/cc到0.900g/cc的密度、1000cP到50,000cP的在177°C的熔融粘度和大于500g/10min到小于或等于1,500g/10min的熔融指数I2,所述熔融指数I2根据ASTM D-1238在190°C/2.16kg条件下测量,且

其中,所述物品表现出根据划格粘着性测试测量的3B到4B的油漆粘着性等级。

2.根据权利要求1所述的物品,其中所述组合物包括按所述组合物的重量计以wt%计的以下内容:

A) 20wt%到65wt%的所述第一聚合物组合物,包括酸酐官能化的乙烯基聚合物,且任选地包括乙烯基聚合物;

B) ≥20.0wt%到≤65.0wt%的所述填充剂;和

C) 任选的10.0wt%到16.0wt%的所述增粘剂。

3.根据权利要求1所述的物品,其中所述组合物包括按所述组合物的重量计1.0wt%到75.0wt%的所述酸酐官能化的乙烯基聚合物。

4.根据权利要求1所述的物品,其中所述第一聚合物组合物与所述填充剂的重量比是1/1到1/5。

5.根据权利要求1所述的物品,其中所述第一聚合物组合物包括所述乙烯基聚合物。

6.根据权利要求5所述的物品,其中所述乙烯基聚合物具有0.855g/cc到0.890g/cc的密度。

7.根据权利要求5所述的物品,其中所述乙烯基聚合物与所述酸酐官能化的乙烯基聚合物的重量比是1/1到6/1。

8.根据权利要求7所述的物品,其中“所述酸酐官能化的乙烯基聚合物的所述密度”与“所述乙烯基聚合物的所述密度”的比是0.7到1.3。

9.根据权利要求1所述的物品,其中所述组合物包括按所述组合物的重量计大于或等于70wt%总重量的组分A和组分B。

10.根据权利要求1所述的物品,其中所述组合物具有1,000Pa·s到5,000Pa·s的在0.1rad/s和100°C下的粘度V0.1。

## 具有低粘度、良好机械特性和粘着性的经填充的聚合物基组合物

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请主张2015年6月24日提交的美国临时申请第62/184087号的权益，且以引用的方式并入本文中。

### 背景技术

[0003] 存在优化经高度填充的聚合物基组合物的流动特性、机械特性和粘着性特性的平衡的需要。通常，可使用例如滑石、 $\text{CaCO}_3$ 或煤炭飞灰的填充剂来高度填充高流动性的乙烯基聚合物，以改良机械特性以及增加的抗磨损和刮擦性。然而，这类高填充剂装载通常增加最终组合物的粘度，且因此降低流动特性。添加例如油的塑化剂可降低组合物粘度并且改良流动特征，但这类添加通常产生不良机械特性和不良粘着性特性。

[0004] 经填充聚合物组合物和其它组合物公开于以下参考文献中：美国公开20090202847、美国专利7,550,528、美国专利7335696（还参看美国专利7781510）、美国公开2010/0160497、日本09286878A（摘要）、美国专利3963850、日本5078589A（摘要）、日本09286878A（摘要）、美国专利3963850A、日本5078589A（摘要）、国际公开第W0 2015/013472号、国际公开第W0 98/38245号、国际公开第W0 2004/035680号、2014年8月21日提交的国际申请第PCT/CN14/084914号、2014年12月23日提交的国际申请第PCT/CN14/072208号、2013年3月14日提交的美国申请第14/408152号。

[0005] 然而，如上文所论述，存在对新型经填充的乙烯基聚合物组合物的需要，所述组合物已优化经高度填充的聚合物基组合物的流动特性、机械特性和粘着性特性的平衡，尤其当这类组合物用作油漆涂层或其它涂层的衬底时。这一需要已通过以下发明满足。

### 发明内容

[0006] 本发明提供一种组合物，包括以下：

[0007] A) 第一聚合物组合物，包括酸酐官能化的乙烯基聚合物，且任选地包括乙烯基聚合物；

[0008] B) 填充剂；以及

[0009] 其中，酸酐官能化的乙烯基聚合物具有0.855g/cc到0.900g/cc的密度以及在177°C下1000cP到50,000cP的熔融粘度。

### 具体实施方式

[0010] 已发现，本文中所描述的发明组合物提供改良的机械特性，可使用具有良好高流动特征的经高度填充的组合物来实现所述机械特性。已发现，含有酸酐官能化的乙烯基聚合物和大量填充剂的这类组合物具有改良的机械特性和流动特性的平衡。并且，出人意料地，已发现，本发明组合物展示出对油漆改良的粘着性，使这类组合物很好地适合作为喷漆和印刷制品的衬底。

- [0011] 如上文所论述,本发明提供一种组合物,包括以下:
- [0012] A) 第一聚合物组合物,包括酸酐官能化的乙烯基聚合物,且任选地包括乙烯基聚合物;
- [0013] B) 填充剂;以及
- [0014] 其中,酸酐官能化的乙烯基聚合物具有0.855g/cc到0.900g/cc的密度以及在177°C下1000cP到50,000cP的熔融粘度。
- [0015] 发明组合物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。
- [0016] 酸酐官能化的乙烯基聚合物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。
- [0017] 填充剂可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。
- [0018] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计大于或等于1.0wt%、或大于或等于1.2wt%、或大于或等于1.4wt%、或大于或等于1.6wt%、或大于或等于1.8wt%的酸酐官能化的乙烯基聚合物。
- [0019] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计大于或等于2.0wt%、或大于或等于2.2wt%、或大于或等于2.4wt%、或大于或等于2.6wt%、或大于或等于2.8wt%的酸酐官能化的基于乙烯的聚合物。
- [0020] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计小于或等于75.0wt%、或小于或等于70,0wt%、或小于或等于65.0wt%、小于或等于60.0wt%的酸酐官能化的乙烯基聚合物。
- [0021] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计小于或等于50.0wt%、或小于或等于45.0wt%、或小于或等于40.0wt%的酸酐官能化的乙烯基聚合物。
- [0022] 在一个实施例中,组合物包括按基于组合物的重量计 $\geq 1.0\text{wt\%}$ 、或 $\geq 1.5\text{wt\%}$ 、或 $\geq 2.0\text{wt\%}$ 、或 $\geq 3.0\text{wt\%}$ 的酸酐官能化的乙烯基聚合物。在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计 $\leq 75\text{wt\%}$ 、或 $\leq 60\text{wt\%}$ 、或 $\leq 50\text{wt\%}$ 、或 $\leq 40\text{wt\%}$ 的酸酐官能化的乙烯基聚合物。
- [0023] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计1.0wt%到75.0wt%、或1.5wt%到70.0wt%、或2.0wt%到65.0wt%的酸酐官能化的乙烯基聚合物。
- [0024] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计1.0wt%到50.0wt%、或1.5wt%到40.0wt%、或2.0wt%到30.0wt%的酸酐官能化的乙烯基聚合物。
- [0025] 在一个实施例中,酸酐官能乙烯基聚合物包括按官能聚合物的重量计0.5wt%到3.0wt%、或0.5wt%到2.5wt%或0.5wt%到2.0wt%的酸酐。
- [0026] 在一个实施例中,第一聚合物组合物与填充剂的重量比为1.0/1.0到1.0/5.0、或0.5/1.0到1.0/5.0、或0.6/1.0到1.0/5.0。
- [0027] 在一个实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为马来酸酐官能化的乙烯基聚合物,并且进一步为马来酸酐接枝的乙烯基聚合物。
- [0028] 在一个实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为马来酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为马来酸酐接枝的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃包含(但不限于)C3-C20 $\alpha$ -烯烃,并且优选地为C3-C10 $\alpha$ -烯烃。更优选的 $\alpha$ -烯烃包含丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯,并且更优选地包含丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0029] 在一个实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为马来酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物，并且进一步为马来酸酐接枝的乙烯/α-烯烃共聚物。优选的α-烯烃包含(但不限于)C3-C20α-烯烃，并且优选地为C3-C10α-烯烃。更优选的α-烯烃包含丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯，并且更优选地包含丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0030] 在一个实施例中，组合物进一步包括增粘剂，并且进一步包括为按组合物的重量计2.0wt%到25.0wt%、或5.0wt%到20.0wt%、或10.0wt%到16.0wt%的增粘剂。

[0031] 在一个实施例中，组合物包括增粘剂，并且增粘剂与填充剂的重量比为0.2:1到1:1、或0.28:1到0.7:1、或0.2:1到0.35:1。

[0032] 增粘剂通常为用于粘着剂调配物或其它调配物来增加调配物的粘性(tack/stickiness)的化合物。在一个实施例中，实例增粘剂包含：松香和其衍生物；萜烯和经改质的萜烯；脂族、环脂族和芳香族树脂(例如，C5脂族树脂、C9芳香族树脂和C5/C9脂族/芳香族树脂)；氢化烃类树脂；氢化烃类树脂的混合物；以及萜烯酚树脂。在一个实施例中，增粘剂是选自氢化烃类树脂和氢化烃类树脂的混合物。

[0033] 在一个实施例中，第一组合物包括乙烯基聚合物。在另一实施例中，乙烯基聚合物是乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步是乙烯/α-烯烃共聚物。

[0034] 在一个实施例中，乙烯基聚合物具有0.855g/cc到0.890g/cc、或0.885g/cc到0.885g/cc、或0.860g/cc到0.880g/cc(1cc=1cm<sup>3</sup>)的密度。

[0035] 在一个实施例中，乙烯基聚合物与酸酐官能化的乙烯基聚合物的重量比为1/1到6/1、或1/1到5/1。

[0036] 在一个实施例中，“酸酐官能化的乙烯基聚合物的密度”与“乙烯基聚合物的密度”的比为0.7到1.3、或0.8到1.2、进一步为0.9到1.1。

[0037] 在一个实施例中，“酸酐官能化的乙烯基聚合物在177℃下的熔融粘度”与“乙烯基聚合物在177℃下的熔融粘度”的比率为1.0到2.0、进一步为1.2到1.8、进一步为1.5到1.7。

[0038] 在一个实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。

[0039] 在一个实施例中，酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物以及另一共聚物具有0.855g/cc到0.890g/cc、或0.855g/cc到0.885g/cc、或0.860g/cc到0.885g/cc、或0.860g/cc到0.880g/cc的密度。

[0040] 在一个实施例中，酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物以及另一共聚物具有1.5到5.0、或1.5到4.0、或1.5到3.0、或从1.5到2.5的分子量分布(MWD)。

[0041] 在一个实施例中，第一组合物以按组合物的重量计10重量%到80重量%、或14重量%到70重量%、或20重量%到65重量%的量存在。

[0042] 在一个实施例中，组合物包括按组合物的重量计大于或等于70wt%、或大于或等于72wt%、或大于或等于75wt%、或大于或等于80wt%、或大于或等于85wt%的组分A和组分B的总重量。

[0043] 在一个实施例中，组合物具有1,000Pa·s到10,000Pa·s、或1,000Pa·s到8,000Pa·s、或1,000Pa·s到6,000Pa·s的粘度(V0.1，在0.1rad/s和100℃下)。

[0044] 在一个实施例中，组合物具有1,000Pa·s、到5,000Pa·s、或1,000Pa·s到4,000Pa·s、或1,000Pa·s到3,000Pa·s的粘度(V0.1，在0.1rad/s和100℃下)。

[0045] 在一个实施例中,组合物具有5.5到10.5、或6.0到10.0、或6.5到9.5的流变比(V0.1/V100,在100°C下)。

[0046] 在一个实施例中,组合物具有0.10到0.18、或0.11到0.18、或0.12到0.18的tanδ(DMS,23°C)。

[0047] 在一个实施例中,组合物具有20到80、或30到75、或40到70的肖氏A级硬度。

[0048] 在一个实施例中,组合物具有30°C到70°C、或40°C到70°C、或50°C到70°C、或52°C到68°C的熔融温度Tm。

[0049] 在一个实施例中,组合物具有25°C到55°C、或30°C到52°C、或35°C到50°C的熔融温度Tc。

[0050] 在一个实施例中,组合物具有10%模数≥90psi、或≥100psi、或≥110psi、或≥120psi、或≥130psi、或≥140psi、或≥150psi、或≥200psi、或≥250psi、或≥300psi、或≥350psi。在另一实施例中,组合物具有10%模数≤1000psi、或≤950psi、或≤900psi、或≤800psi、或≤750psi、或≤700psi。

[0051] 在一个实施例中,组合物具有10%模数为90psi到800psi、或为100psi到750psi、或为110psi到700psi。

[0052] 在一个实施例中,组合物具有301bf/in到2001bf/in、或401bf/in到1801bf/in、或501bf/in到1501bf/in的撕裂强度。

[0053] 在一个实施例中,第一组合物与增粘剂的重量比为1:1到6:1、或2:1到6:1、或3:1到5.5:1、或4:1到5.25:1、或4.5:1到5.25:1。

[0054] 在一个实施例中,组合物包括以下:a) 2.0wt%到90.0wt%、或2.0wt%到70.0wt%、或2.0wt%到50.0wt%、或2.0wt%到40.0wt%的酸酐官能化的乙烯基聚合物;b) 0wt%到90.0wt%、或5.0wt%到80.0wt%、或10.0wt%到75.0wt%、或20wt%到70.0wt%的乙烯基聚合物,c) 25.0wt%到80.0wt%、或30.0wt%到75.0wt%、或40.0wt%到70.0wt%、或50.0wt%到70.0wt%的填充剂(例如,滑石、煤炭飞灰、CaCO<sub>3</sub>) ;以及d) 0wt%到15wt%、或2.0wt%到25.0wt%、或5.0wt%到20.0wt%、或10.0wt%到16.0wt%的增粘剂(例如,烃类增粘剂)。

[0055] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计小于1000ppm,进一步小于500ppm的丙烯酸烷基酯共聚物。

[0056] 在一个实施例中,组合物不包括丙烯酸烷基酯共聚物。

[0057] 在一个实施例中,组合物包括按组合物的重量计小于1000ppm,进一步小于500ppm的丙烯基聚合物。

[0058] 在一个实施例中,组合物不包括丙烯基聚合物。

[0059] 在一个实施例中,填充剂是选自以下:滑石、碳酸钙、碳黑、煤炭飞灰、玻璃纤维、聚合纤维(包含尼龙、人造丝、棉、聚酯和芳族聚酰胺)、金属纤维、薄片或颗粒、粘土、云母、硅石、氧化铝、铝硅酸盐或铝磷酸盐、碳晶须、碳纤维、硅灰石、石墨、沸石、碳化硅、氮化硅、钛酸盐(例如,二氧化钛)或其组合。

[0060] 在一个实施例中,填充剂是选自以下:滑石、碳酸钙、煤炭飞灰或其组合。

[0061] 在一个实施例中,组合物包括≥15.0wt%、或≥20.0wt%、或≥25.0wt%、或≥30.0wt%、或≥35.0wt%、或≥40.0wt%、或≥45.0wt%、或≥50.0wt%的填充剂(例如,滑

石、煤炭飞灰、 $\text{CaCO}_3$ )。在另一实施例中,组合物包括 $\leq 85.0\text{wt\%}$ 、或 $\leq 80.0\text{wt\%}$ 、或 $\leq 75.0\text{wt\%}$ 、或 $\leq 70.0\text{wt\%}$ 、或 $\leq 65.0\text{wt\%}$ 的填充剂(例如,滑石、煤炭飞灰、 $\text{CaCO}_3$ )。

[0062] 发明组合物可以包括如本文中所述的两个或多于两个实施例的组合。

[0063] 本发明还提供制品,所述制品包括由本文所描述的任何一或多个实施例的发明组合物形成的至少一种组分。在另一实施例中,制品进一步包括衬底。

[0064] 发明制品可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0065] 其它实施例--酸酐乙烯基聚合物和乙烯基聚合物

[0066] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有大于或等于0.857g/cc、进一步大于或等于0.860g/cc、且进一步大于或等于0.865g/cc的密度。在另一实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。

[0067] 优选的 $\alpha$ -烯烃包含(但不限于)C3-C20 $\alpha$ -烯烃,并且优选地为C3-C10 $\alpha$ -烯烃。更优选的 $\alpha$ -烯烃包含丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯,并且更优选地包含丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0068] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有小于或等于0.892g/cc、进一步小于或等于0.890g/cc以及进一步小于或等于0.885g/cc的密度。在另一实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。一些优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0069] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有0.857g/cc到0.892g/cc、进一步0.860g/cc到0.890g/cc以及进一步0.865g/cc到0.885g/cc的密度。在另一实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。一些优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0070] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物包括按聚合物的重量计0.5重量%到3.0重量%、进一步0.5重量%到2.5重量%、进一步0.5重量%到2.0重量%的酐官能基。另一实施例,酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。一些优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0071] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物在350°F (177°C)下具有小于或等于40,000cP、进一步小于或等于30,000cP、进一步小于或等于20,000cP以及进一步小于或等于15,000cP的熔融粘度。在另一实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。一些优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0072] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物在350°F (177°C)下具有大于或等于2,000cP、进一步大于或等于3,000cP、进一步大于或等于4,000cP以及进一步大于或等于5,000cP的熔融粘度。在另一实施例中,酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步为酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。一些优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0073] 在一个实施例中,组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物在350°F (177°C)下具有2,000cP到50,000cP、进一步具有3,000cP到40,000cP、进一步具有4,000cP到30,000cP以及进一步在350°F (177°C)下具有5,000cP到20,000cP的熔融粘度。在另一实施例中,酸酐官能化

的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0074] 在一个实施例中，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有小于或等于5.0、进一步小于或等于4.0、进一步小于或等于3.0的分子量分布( $M_w/M_n$ )。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0075] 在一个实施例中，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有大于或等于1.5、进一步大于或等于2.0以及进一步大于或等于2.5的分子量分布( $M_w/M_n$ )。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0076] 在一个实施例中，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有小于或等于50,000g/mol、进一步小于或等于40,000g/mol、进一步小于或等于30,000g/mol的重量平均分子量( $M_w$ )。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0077] 在一个实施例中，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有大于或等于3000g/mol、进一步大于或等于5000g/mol、进一步大于或等于10000g/mol、进一步大于或等于15000g/mol的重量平均分子量( $M_w$ )。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0078] 在一个实施例中，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有大于或等于300g/10min、进一步大于或等于400g/10min以及更进一步大于或等于500g/10min的熔融指数(I<sub>2</sub>)或计算熔融指数(I<sub>2c</sub>)。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0079] 在一个实施例中，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有小于或等于1500g/10min、进一步小于或等于1200g/10min以及更进一步小于或等于1000g/10min的熔融指数(I<sub>2</sub>)或计算熔融指数(I<sub>2c</sub>)。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0080] 在一个实施例中，如通过DSC测定，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有小于或等于40%、进一步小于或等于35%、进一步小于或等于30%、进一步小于或等于25%以及进一步小于或等于20%的结晶度百分比。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0081] 在一个实施例中，如通过DSC测定，组分A的酸酐官能化的乙烯基聚合物具有大于或等于2%、进一步大于或等于5%以及进一步大于或等于10%的结晶度百分比。在另一实施例中，酸酐官能化的乙烯基聚合物为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃互聚物，并且进一步为酸酐官能化的乙烯/α-烯烃共聚物。一些优选的α-烯烃论述于上文中。

[0082] 适合的官能化共聚物包含MAH接枝共聚物(例如可从陶氏化学公司(The Dow

Chemical Company) 获得的AFFINITY GA 1000R聚烯烃塑性体)。

[0083] 酸酐官能化的乙烯基聚合物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0084] 组分A的酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0085] 组分A的酸酐官能化的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0086] 在一个实施例中,组份A包括乙烯基聚合物,并且进一步包括乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步包括乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。

[0087] 优选的 $\alpha$ -烯烃包含(但不限于)C3-C20 $\alpha$ -烯烃,并且优选地为C3-C10 $\alpha$ -烯烃。更优选的 $\alpha$ -烯烃包含丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯,并且更优选地包含丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0088] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物在350°F (177°C) 下具有小于或等于40,000cP、进一步小于或等于30,000cP、进一步小于或等于20,000cP以及进一步小于或等于10,000cP的熔融粘度。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0089] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物在350°F (177°C) 下具有大于或等于2,000cP、进一步大于或等于3,000cP、进一步大于或等于4,000cP以及进一步大于或等于5,000cP的熔融粘度。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0090] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物在350°F (177°C) 下具有2,000cP到40,000cP、进一步3,000cP到30,000cP、进一步4,000cP至20,000cP以及在350°F (177°C) 下进一步5,000cP至10,000cP的熔融粘度。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0091] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有小于或等于3.5、进一步小于或等于3.0、进一步小于或等于2.5以及进一步小于或等于2.3的分子量分布(Mw/Mn)。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0092] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有大于或等于1.1、进一步大于或等于1.3、进一步大于或等于1.5以及进一步大于或等于1.7的分子量分布(Mw/Mn)。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0093] 在一个实施例中,乙烯基聚合物,且进一步来说乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,且进一步来说组分A的共聚物,具有小于或等于50,000g/mol、进一步小于或等于40,000g/mol、进一步小于或等于30,000g/mol的重量平均分子量分布(Mw)。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0094] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有大于或等于5000g/mol、进一步大于或等于10000g/mol、进一步大于或等于12000g/mol、进一步大于或等于15000g/mol的重量平均分子量(Mw)。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙

烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0095] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有大于或等于200g/10min、进一步大于或等于500g/10min以及更进一步大于或等于800g/10min的熔融指数(I2或MI)或计算熔融指数(I2或MI)。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0096] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有小于或等于2000g/10min、进一步小于或等于1500g/10min以及进一步小于或等于1200g/10min的熔融指数(I2或MI)或计算熔融指数(I2或MI)。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0097] 在一个实施例中,如通过DSC测定,组分A的乙烯基聚合物具有小于或等于50%、进一步小于或等于40%、以及进一步小于或等于30%、进一步小于或等于20%的结晶度百分比。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0098] 在一个实施例中,如通过DSC测定,组分A的乙烯基聚合物具有大于或等于2%、进一步大于或等于5%以及进一步大于或等于10%的结晶度百分比。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0099] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有大于或等于0.855g/cc、进一步大于或等于0.860g/cc、进一步大于或等于0.865g/cc的密度。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0100] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有小于或等于0.900g/cc、进一步小于或等于0.895g/cc、进一步小于或等于0.890g/cc以及进一步小于或等于0.885g/cc的密度。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0101] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物具有0.855g/cm<sup>3</sup>到0.900g/cm<sup>3</sup>、进一步0.860g/cm<sup>3</sup>到0.895g/cm<sup>3</sup>以及进一步0.865g/cm<sup>3</sup>到0.890g/cm<sup>3</sup>的密度。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。在另一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,并且进一步是乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0102] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物,且进一步来说乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,是均匀支化的线性互聚物,并且进一步是共聚物,或均匀支化的大体上线性互聚物,并且进一步是共聚物。优选的 $\alpha$ -烯烃论述于上文中。

[0103] 在一个实施例中,组分A的乙烯基聚合物,且进一步来说乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,是均匀支化的线性互聚物,并且进一步是共聚物。

[0104] 在一个实施例中,组分A的乙烯基的聚合物,且进一步来说乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物,是均匀支化的大体上线性互聚物,并且进一步是共聚物。

[0105] 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的一些实例包含可从陶氏化学公司获得的AFFINITY GA聚烯烃塑性体和可从Clariant获得的LICOCENE性能聚合物(LICOCENE Performance Polymer)。适合于本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的其它实例包含描述于美国专利第6,335,410号、第6,054,544号和第6,723,810号中的超低分子量乙烯聚合物,每一专利以引用的方式完全并入

本文中。

[0106] 组分A的乙烯基聚合物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0107] 组分A的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0108] 组分A的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可包括如本文中所描述的两个或多于两个实施例的组合。

[0109] 添加剂和应用

[0110] 发明组合物可包括一或多种添加剂。通常,用一或多种稳定剂处理用于本发明的聚合物,所述稳定剂例如抗氧化剂,例如现由BASF供应的IRGANOX 1010、IRGANOX 1076和IRGAFOS 168。通常在挤压或其它熔融方法之前用一或多种稳定剂处理聚合物。其它聚合添加剂包含(但不限于)紫外光吸收剂、抗静电剂、颜料和染料、成核剂、填充剂、滑爽剂、阻燃剂、塑化剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、烟尘抑制剂、粘度控制剂、蜡和防结块剂。发明组合物也可含有一或多种热塑性聚合物。

[0111] 发明组合物可以通过标准熔融掺合程序制备。确切地说,可熔融掺合马来酸酐接枝聚合物或掺合物、增粘剂和其它组分,直到获得均质混合物。在不降解粘着剂组分的情况下产生均质掺合物的任何混合方法为令人满意的,如装备有搅拌器和任选的加热机构的容器。粘着剂可呈如球粒、枕块、拙克力(chiclet)、拖曳物或任何其它所需配置形式提供。

[0112] 发明组合物还可用于各种应用。本发明提供制品,所述制品包括由发明组合物形成的至少一种组分。制品包含(但不限于):喷漆衬底、封装件、汽车组分、图形艺术品、非编织品、胶带、热熔融粘着剂、涂层、油墨、个人护理和化妆产品、密封剂、颜色和添加剂浓缩液、地毯组件和家具。

[0113] 定义

[0114] 除非相反说明,否则所有测试方法都是截至本发明提交日的现有方法。

[0115] 如本文中所使用的术语“组合物”包含包括组合物的材料以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物的混合物。

[0116] 如本文中所使用的术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体而制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(用于指仅由一种类型单体制备的聚合物,理解为痕量杂质可以并入聚合物结构中)和如下文中所定义的术语互聚物。痕量杂质(例如催化剂残余物)可以并入到聚合物中和/或聚合物内。

[0117] 如本文中所使用的术语“互聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。因此,通用术语互聚物包含共聚物(用以指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0118] 如本文中所使用的术语“烯烃基聚合物”是指包括呈聚合形式的多数量的烯烃单体(例如乙烯或丙烯)(基于聚合物的重量)并且任选地可以包括一或多种共聚单体的聚合物。

[0119] 如本文中所使用的术语“乙烯基聚合物”是指包括呈聚合形式的多数量的乙烯单体(基于聚合物的重量)并且任选地可以包括一或多种共聚单体。

[0120] 如本文中所使用的术语“乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物”是指包括呈聚合形式的多数量的乙烯单体(基于互聚物的重量)和至少一种 $\alpha$ -烯烃的互聚物。

[0121] 如本文中所使用的术语“乙烯/α-烯烃共聚物”是指包括呈聚合形式的多数量的乙烯单体(基于共聚物的重量)和α-烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0122] 如本文中所使用的术语“丙烯基聚合物”是指包括呈聚合形式的多数量的丙烯单体(基于聚合物的重量)并且任选地可包括一或多种共聚单体的聚合物。

[0123] 如本文中所使用的术语“酸酐官能化的乙烯基聚合物”是指包括键合酸酐基团(例如,键合MAH(键合马来酸酐)且进一步包括接枝的MAH(接枝的马来酸酐)的乙烯基聚合物。应理解,键合酸酐的小部分可水解于酸基团中。

[0124] 如本文中所使用的术语“完全氢化”是指大于90%的氢化水平。如本文中所使用的术语“部分氢化”是指从50%到90%的氢化水平。如本文中所使用的术语“非氢化”是指小于50%的氢化水平。氢化水平可以由所属领域的技术人员测定,例如通过质子(<sup>1</sup>H)NMR。

[0125] 术语“包括”、“包含”、“具有”和其衍生词并不打算排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论是否具体地将其公开出来。为了避免任何疑问,除非相反说明,否则通过使用术语“包括”所主张的所有组合物都可以包含任何额外添加剂、佐剂或化合物,无论为聚合物或其它形式。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何随后叙述的范围内排除任何其它组分、步骤或程序,除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除未具体界定或列举的任何组分、步骤或程序。

[0126] 测试方法

[0127] 熔融粘度

[0128] 根据ASTM D 3236(350°F),使用Brookfield数字粘度计(型号DV-III,版本3)和一次性铝样品腔室来测量熔融粘度。一般来说,所用转子是SC-31热熔转子,适用于测量在10到100,000厘泊范围内的粘度。将样品(聚合物或粘着剂组合物)倒入腔室中,转而将其插入到Brookfield加热器中且锁定于适当位置。样品腔室底部具有配适Brookfield加热器底部的槽口,以确保在转子插入和旋转时不使腔室转动。将样品(大致8至10克树脂)加热到所需温度,直到熔融样品在样品腔室顶部下方约一英寸处。降低粘度计装置,并且使转子淹没到样品腔室中。持续降低,直到粘度计上的支架对准加热器。开启粘度计,并且将其设定成在一剪切率下运作,所述剪切率产生基于粘度计的每分钟转数输出,在总转矩能力的40%到60%的范围内的转矩读数。每分钟获取一次读数,持续约15分钟,或者直到值稳定,此时记录最终读数。

[0129] 熔融指数

[0130] 根据ASTM D-1238,在190°C/2.16kg条件下测量乙烯基聚合物的熔融指数(I2,或MI)。对于高I2聚合物(I2大于或等于200g/mol,熔融指数较佳地从如美国专利第6,335,410号、第6,054,544号、第6,723,810号中所描述的Brookfield粘度计算。 $I2(190^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}) = 3.6126[10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}] - 9.31851$ ,其中 $\eta = 350^{\circ}\text{F}(177^{\circ}\text{C})$ 下以cP为单位的熔融粘度。

[0131] 凝胶渗透色谱法

[0132] 用色谱系统测定乙烯基聚合物的平均分子量和分子量分布,所述色谱系统由Polymer Laboratories型号PL-210或Polymer Laboratories型号PL-220组成。对于乙烯基聚合物,在140°C下操作管柱和传送带隔室(carousel compartment)。管柱是三个Polymer Laboratories 10-微米混合-B管柱。溶剂是1,2,4-三氯苯。以“50毫升”溶剂中“0.1克聚合物”的浓度制备样品。用于制备样品的溶剂含有200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)。通过

在160°C下轻微搅拌两小时来制备样品。注射体积为“100微升”，且流动速率为1.0毫升/分钟。用购自Polymer Laboratories(英国)的窄分子量分布聚苯乙烯标准来执行对GPC管柱组的校准。使用以下方程式(如Williams和Ward,《聚合物科学,聚合物快报(J.Polym.Sci., Polym.Let.)》,6,621(1968)中所描述),将聚苯乙烯标准峰值分子量转化为聚乙烯分子量:

$$[0133] M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B,$$

[0134] 其中M为分子量,A具有0.4315的值并且B等于1.0。

[0135] 使用VISCOTEK TriSEC软件3.0版进行聚乙烯当量分子量计算。根据ASTMD6474.9714-1,可使用马克-霍温克比率(Mark-Houwink ratio)测定丙烯基聚合物的分子量,其中对于聚苯乙烯,a=0.702且 $\log K=-3.9$ ,并且对于聚丙烯,a=0.725且 $\log K=-3.721$ 。对于丙烯基聚合物样品,在160°C下操作管柱和传送带隔室。

[0136] 聚合物的差示扫描热量测定(DSC)

[0137] 使用差示扫描热量测定(DSC)来测量乙烯(PE)基聚合物样品和丙烯(PP)基聚合物样品中的结晶度。称取约五毫克到八毫克样品并且将其放置于DSC盘中。将盖旋紧在盘上以确保封闭的氛围。将样品盘放置于DSC单元中,并且随后以大致10°C/min的速率对于PE加热到180°C温度(对于PP加热到230°C)。使样品保持在此温度下三分钟。随后,对于PE以10°C/min的速率将样品冷却到-60°C(对于PP冷却到-40°C),并且在所述温度下等温保持三分钟。接着以10°C/min的速率加热样品,直到完全熔融(第二次加热)为止。通过由第二加热曲线测定的熔化热( $H_f$ )除以PE的292J/g(对于PP为165J/g)理论熔化热,并且使这一数量乘以100来计算结晶度百分比(例如,对于PE,结晶度% =  $(H_f/292\text{J/g}) \times 100$ ;并且对于PP,结晶度% =  $(H_f/165\text{J/g}) \times 100$ )。

[0138] 除非另行说明,否则如上文所描述,从自DSC获得的第二加热曲线测定每一聚合物的熔点( $T_m$ )和玻璃化转变温度( $T_g$ )。从第一冷却曲线测量结晶温度( $T_c$ )。

[0139] 密度

[0140] 根据ASTM D-792测量密度。所测量的密度是“快速密度”,意指所述密度在距模制时间一小时后测定。测试样品在高于聚合物的熔点20°C的温度下,且在10MPa的压力下压缩模制五分钟(模制样品的尺寸:50cm<sup>2</sup> × 1mm至2mm)。

[0141] 傅立叶变换红外光谱法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy,FTIR)分析-马来酸酐含量

[0142] 马来酸酐浓度是依据马来酸酐在波数1791cm<sup>-1</sup>下的峰高与聚合物参考峰值(在聚乙烯情况下,是在波数2019cm<sup>-1</sup>下)的比率来测定。马来酸酐含量是通过将这种比率乘以适当的校准常数来计算。用于马来酸接枝型聚烯烃(具有聚乙烯的参考峰值)的方程式具有如方程1中所示的以下形式。

$$[0143] \text{MAH (wt\%)} = A * \{ [\text{FTIR PeakArea@}1791\text{cm}^{-1}] / [\text{FTIR PeakArea@}2019\text{cm}^{-1}] \} + B *$$

$$[0144] \{ [\text{FTIR PeakArea@}1712\text{cm}^{-1}] / [\text{FTIR PeakArea@}2019\text{cm}^{-1}] \} \quad (\text{方程1})$$

[0145] 可以使用C13NMR标准来确定校准常数A。取决于仪器和聚合物,实际校准常数可能略微不同。波数1712cm<sup>-1</sup>下的第二组分说明存在马来酸,其对于刚接枝的材料是可忽略的。然而,随着时间的推移,马来酸酐在存在水分的情况下容易转化成马来酸。取决于表面积,在环境条件下,仅仅数天就可以发生显著的水解。所述酸在波数1712cm<sup>-1</sup>下具有明显的峰值。方程1中的常数B为对酸酐和酸基团之间的消光系数差异的校正。

[0146] 样品制备程序始于压制,通常在热压机中在150°C至180°C下在两个保护膜之间压制一小时,厚度为0.05毫米到0.15毫米。MYLAR和TEFLON为保护样品不受压板破坏的适合的保护膜。必须决不使用铝箔(马来酸酐与铝反应)。压板应该在压力(约10吨)下历时约五分钟。使样品冷却到室温,放置到适当样品架中,并且随后在FTIR中扫描。应该在每个样品扫描之前或按需要执行背景扫描。测试的精确度良好,固有可变性小于±5%。样品应与干燥剂一起存储以防止过度水解。已测量到产物中的水分含量高达0.1重量%。然而,酸酐向酸的转化通过温度是可逆的,但是完全转化可能耗费一周。逆转最好在真空烘箱中在150°C下进行;需要充分真空(接近30英寸Hg)。如果真空较不足,那么样品易于氧化,产生约1740cm<sup>-1</sup>的红外峰值,其将导致接枝度值过低。马来酸酐和马来酸分别由约1791cm<sup>-1</sup>和1712cm<sup>-1</sup>下的峰值表示。

[0147] 动态力学波谱(DMS固体)

[0148] 在TA仪器(TAInstrument)ARES上测量动态机械测量(损失和存储模数对温度)。以从压缩模制薄板剪切的约2mm厚、5mm宽和约10mm长的固体杆体上的扭转执行动态模数测量。在10rad/s的恒定频率以及5°C/min的加热/冷却速率下记录资料。以5°C/min从-50°C到190°C进行温度扫掠。在23°C下,报告值包含G'和tanδ(G"与G'响应的比)。

[0149] 动态力学波谱(DMS熔融)

[0150] 在氮气吹洗下使用装备有“25mm平行板”的TA仪器ARES执行小角度振荡剪切(熔融DMS)。对于所有样品将样品装入与测试开始之间的时间设定为五分钟。实验在100°C下在0.1rad/s到100rad/s的频率范围内执行。基于从1%到3%的样品响应,调节应变振幅。相对于振幅和相位来分析应力响应,由其计算储能模数(G')、损耗模数(G")、动态粘度η\*和tan δ。动态力学波谱的样本是“25mm直径×3.3mm厚”压缩模制圆盘,其在180°C和10MPa模制压力下持续五分钟形成,并且随后在冷却的压板(15°C至20°C)之间骤冷两分钟。V0.1粘度是0.1rad/s下报告的粘度值,并且以Pa·s为单位报告。记录流变比(V0.1/V100也称为“RR”),所述流变比是0.1rad/s下与100rad/s下的粘度值的比。

[0151] 机械特性

[0152] 使用ASTM D624热塑性型C来用五个样品测定撕裂强度(lbf/in)来获得平均撕裂值。ASTM D 624可用于测量对形成撕裂(撕裂开始)的抗性和对扩大撕裂(撕裂扩张)的抗性。样品固持在两个架之间,并且施加均一拉力直到产生前述形变。随后通过使施加的力除以材料的厚度来计算撕裂抗性。从压缩模制薄板剪切每一测试样品(参看实验部分)。

[0153] 抗张应力-应变特性

[0154] 使用具有ASTMD-1708中所述尺寸的使用小“犬骨”形微抗张模具模切的样本来测量抗张特性。从压缩模制薄板剪切模具模切样本--参看以下实验部分。在室温下使用由INSTRU-MET制得的INSTRON型号1122来测量抗张特性(抗张强度和伸长率)。“应力与应变”测量提供10%模数(psi)的值,在10%应变、断裂应变(%)和断裂应力(psi)下测量的模数。报告五个测试样品的平均值。

[0155] 肖氏A级硬度

[0156] 从如以下实验部分中所描述制备的压缩模制薄板来切割样品样本(3cm乘3cm)。按照ASTM D2240在具有硬度计支架型号902的由INSTRON制造的肖氏A级硬度计型号2000上测量肖氏A硬度。这一方法允许基于初始凹痕或特定时间段后的凹痕或两者的硬度测量。如本

文中所使用,在十秒的指定时间下测量凹痕。

[0157] 实验

[0158] MAH-P:AFFINITY GA 1000R (MAH官能化的乙烯/辛烯共聚物,约1wt%MAH,在177°C以及0.878g/cc下,熔融(Brookfield)粘度=13,000cP,MWD=2.1)。在190°C下所计算的I2\*:660g/10min[可从以下方程式计算熔融指数(参看美国专利6,335,410):I2(190°C/2.16kg)=3.6126[10<sup>(log(η)-6.6928)/-1.1363</sup>]-9.31851,其中η=在350°F(177°C)下以cP为单位的熔融粘度]。

[0159] P:AFFINITY GA 1900 (0.870g/cc,1000MI,乙烯/辛烯共聚物,在177°C下约8,200cP的熔融(Brookfield)粘度;MWD=2.7)。

[0160] 填充剂--滑石、煤炭飞灰(CFA)和CaCO<sub>3</sub>

[0161] SU-125:SUKOREZ SU-125--烃类增粘剂

[0162] I 225:IRGANOX B225

[0163] 研究1

[0164] 在表1中列出发明组合物和比较组合物,并且在表2和表3中展示组合物特性。

[0165] 表1展示比较和发明组合物。对于每一组合物,在氮气吹洗下,在实验室HAAKE混合器(45克,小钵)中,在150°C的温度下熔融复合组分。随后压缩模制每一组合物以用于进一步测试。

[0166] 压缩模制

[0167] 在150°C下压缩模制每一组合物。将压力设定成30001bs持续6分钟,并且随后增加到15吨持续20到25分钟。保持压力,同时以15°C/min的速率冷却到30°C。将每一组合物模制成“7英寸×7英寸×0.075英寸”的薄板。使用冲床从薄板剪切微抗张和C撕裂样本。表2和3概述组合物的机械特性、肖氏A级特性、DSC特性和DMS固态特性以及DMS熔融态特性。

[0168] 表1:组合物[重量份,(wt%\*)]

[0169]

实例	P	P-MAH	滑石	CaCO <sub>3</sub>	CFA	SU-125	I225	总份
A	63.8 (63.6 wt%)		21.3 (21.2 wt%)			15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.3
B	42.5 (42.4 wt%)		42.5 / (42.4 wt%)			15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
C	31.9 (31.8 wt%)		53.1 / (53.0 wt%)			15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
D	63.8 (63.6 wt%)			21.3 (21.2 wt%)		15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
E	42.5 (42.4 wt%)			42.5 (42.4 wt%)		15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
F	31.9 (31.8 wt%)			53.1 (53.0 wt%)		15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
G	63.8 (63.6 wt%)				21.3 (21.2 wt%)	15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
H	42.5 (42.4 wt%)				42.5 (42.4 wt%)	15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
I	31.9				53.1 (53.0 wt%)	15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
1		63.8 (63.6 wt%)	21.3 (21.3 wt%)			15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.3
2		42.5 (42.4 wt%)	42.5			15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
3		31.9 (31.8 wt%)	53.1/ (53.0 wt%)			15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
4		63.8 (63.6		21.3 (21.2		15.0 (15.0	0.2 (0.2	100.2

		wt%)		wt%)		wt%)	wt%)	
[0170]	5	42.5 (42.4 wt%)		42.5 (42.4 wt%)		15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
	6	31.9 (31.8 wt%)		53.1 (53.0 wt%)		15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
	7	63.8 (63.6 wt%)			21.3 (21.2 wt%)	15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
	8	42.5 (42.4 wt%)			42.5 (42.4 wt%)	15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2
	9	31.9 (31.8 wt%)			53.1 (53.0 wt%)	15.0 (15.0 wt%)	0.2 (0.2 wt%)	100.2

[0171] \*wt%基于组合物的重量。

[0172] 表2:特性

实例	聚合物	填充剂含量 wt%*	填充剂型	撕裂强度 (lbf/in)	10%模数 (psi)	断裂应变 (%)	断裂应力 (psi)	肖氏 A 级硬度	DSC Hmelt (J/g)
A	P	25.0	滑石	45.3	90.4	25.0	114.9		41.2
B	P	50.0	滑石	36.6	147.6	17.8	168.5	45.6	
C	P	62.5	滑石	27.3	95.9	20.1	113.0		28.2
D	P	25.0	CACO <sub>3</sub>	34.2	78.4	42.4	120.6	48.8	38.5
E	P	50.0	CACO <sub>3</sub>	52.7	99.1	49.9	130.2		
F	P	62.5	CACO <sub>3</sub>	40.0	93.7	45.2	101.7	39.2	27.3
G	P	25.0	CFA	25.5	75.7	39.8	111.6	46.1	36.3
H	P	50.0	CFA	48.8	85.6	33.5	120.7	34.8	
I	P	62.5	CFA	36.0	81.8	34.3	113.0	45.7	29.1
1	MAH-P	25.0	滑石	52.2	121.7	22.2	160.9		34.4
2	MAH-P	50.0	滑石	63.7	171.4	18.3	199.6	55.4	
3	MAH-P	62.5	滑石	71.4	167.6	25.6	223.9		25.7
4	MAH-P	25.0	CACO <sub>3</sub>	51.4	98.5	51.6	183.0	51.9	37.2
5	MAH-P	50.0	CACO <sub>3</sub>	72.4	127.5	49.5	198.4	51.9	
6	MAH-P	62.5	CACO <sub>3</sub>	49.1	112.0	51.7	198.2	48.6	27.8
7	MAH-P	25.0	CFA	34.6	92.4	58.3	179.1	50.1	34.1
8	MAH-P	50.0	CFA	58.4	99.8	49.5	154.6	51.8	
9	MAH-P	62.5	CFA	56.5	107.0	71.0	189.6	51.6	25.1

[0174] \*wt%基于聚合物(P或MAH-p)加填充剂的总重量。

[0175] 表3:特性

实例	聚合物	填充剂含量 wt%*	填充剂型	DSC Tc(°C)	DSC Tm(°C)	DMS G' (23°C, x10E6, Pa)	DMS tan δ (23°C)	100°C下的 DMS 粘度 (Pa·s, n*, 0.1 rad/s)	100°C下的 DMS 流变比 (V0.1/V100)
A	P	25.0	滑石	49.5	65.2	4.2	0.22		
B	P	50.0	滑石						
C	P	62.5%	滑石	46.4	61.2	6.3	0.24	388.6	2.3
D	P	25.0	CACO <sub>3</sub>	51.6	66.2			92.0	1.3
E	P	50.0	CACO <sub>3</sub>						
F	P	62.5%	CACO <sub>3</sub>	49.0	64.8	4.2	0.25	295.3	3.2
G	P	25.0%	CFA	50.6	65.1	2.7	0.19	76.3	1.1
H	P	50.0	CFA						
I	P	62.5%	CFA	49.2	64.7	2.7	0.24	113.8	1.4
[0176]	1 MAH-P	25.0	滑石	49.2	64.4	3.9	0.15	2283.7	9.4
	2 MAH-P	50.0	滑石						
	3 MAH-P	62.5%	滑石	45.4	61.6	5.4	0.18	2716.0	6.7
	4 MAH-P	25.0	CACO <sub>3</sub>	48.3	64.7	2.9	0.15	1554.3	7.8
	5 MAH-P	50.0	CACO <sub>3</sub>						
	6 MAH-P	62.5%	CACO <sub>3</sub>	46.5	63.6	3.4	0.13	2086.4	8.2
	7 MAH-P	25.0	CFA	48.3	64.8	5.3	0.15	1726.6	9.0
	8 MAH-P	50.0	CFA						
	9 MAH-P	62.5%	CFA	46.3	63.0	2.8	0.18	1919.9	9.1

[0177] \*wt%基于聚合物(P或MAH-p)加填充剂的总重量。

[0178] 如表1到表3中所见,用AFFINITY GA 1000R取代AFFINITY GA 1900产生组合物的物理特性中的显著改良。发现,对于相同填充剂型和填充剂装入,发明组合物(实例1到9)展示以下特性中的改良:撕裂强度(+≥10%),10%模数(+≥10%),断裂应力(+≥10%),每一改良相对于对应的比较组合物(实例A到I)。发明组合物的肖氏A级硬度也增加。

[0179] 还发现,发明组合物展示改良的固相弹性,如由与比较组合物的0.19到0.25的值相比的0.13到0.18的较低tanδ值指示(DMS固体测试方法)。还发现,发明组合物具有增加的熔融相相互作用,如由发明组合物的较高粘度(V0.1,在0.1rad/s、100°C下)指示(DMS熔融测试方法)。并且,在23°C下,在与对应的比较组合物相比时,发明组合物的DMS(固体测试方法)tanδ减小。在这些流变特性中所观测到的改良表明在填充剂和发明组合物的MAH-P之间增加的相互作用和相容性。并且,DMS(熔融测试方法)V0.1/V100比也显著增加,指示发明组合物的粘度在高剪切下减小,转而其指示发明组合物应在高剪切速率下很好地流动。由此,发明组合物在高剪切速率下具有较高熔融强度和良好流动的益处,其为所需的加工特征。

#### [0180] 粘着性测试

[0181] 如上文所论述,将如下表4中所展示的每一组合物压缩模制成薄板。每一薄板用“SEM SURECOAT”水性油漆喷涂,以形成具有大约1密耳厚度的油漆层的喷漆薄板。

[0182] 于测试之前,使喷漆表面干燥24小时。于涂覆喷漆之前不执行其它表面改性或清

洁。

[0183] 通过标准划格粘着性测试来分析每一喷漆薄板。划格粘着性是用于评估涂层对衬底的粘着强度的常见工业方法。使用划格划线进行穿过表面涂层的平行线性切割。垂直于原始切割进行一组类似的线性切割，以便获得棋盘图案。单个划线方形的总数是100。划线表面的表面积为约“1英寸×1英寸”。

[0184] 将胶带(Scotch胶带3M#810)应用到划线表面，并且用手指摩擦胶带覆盖的区域以便施加适当压力，确保与表面紧密接触(大致50g力)。使喷漆薄板静置10到30秒，并且随后以约135度的角度平稳地手动牵拉胶带的未固定端，以从表面去除胶带。随后视觉评估经涂布表面的粘着性( ASTM D3359)，并且使用数值标度排列以提供粘着强度(或油漆涂层与衬底之间的粘着性)的指示。

[0185] 当大多数划线方形用胶带剥离时，观测到不良粘着性。当无(或极少)划线方形用胶带剥离时，观测到极好的粘着性。粘着性是从0B到5B排列。零(0B)是最差的情况(>65%的划线方形面积不合格(或用胶带剥离))，并且5B是最佳的情况(0%的划线方形面积不合格(用胶带剥离))。结果报告在表4中。如表4中所见，一般来说，发明组合物具有与比较组合物相比更好的粘着性。含有填充剂和MAH-P的发明实例产生高油漆涂层粘着性等级。仅含有P和填充剂的实例展示不良粘着性等级。结果是显著的，因为在与比较组合物相比时，发明组合物具有足够低的粘度和更好的机械特性(参看上表2和3)。

[0186] 表4：发明组合物和比较组合物的油漆涂层粘着性测试

实例 (组合物)	75 wt%* 聚合物	25 wt%* 填充剂	+ 15 份 额外增粘剂	油漆涂层粘着 性等级
A	P	滑石	SU-125	0B
D	P	CaCO <sub>3</sub>	SU-125	0B
G	P	煤炭飞灰	SU-125	0B
1	MAH-P	滑石	SU-125	4B
4	MAH-P	CaCO <sub>3</sub>	SU-125	3B
7	MAH-P	煤炭飞灰	SU-125	3B

[0187] [0188] \*wt%基于聚合物(P或MAH-p)加填充剂的总重量。

[0189] 5B:100%面积(用油漆涂层)覆盖/无粘着性不合格；4B:>95%到<100%面积覆盖；

[0190] 3B:>85%到95%面积覆盖；2B:>65%到85%面积覆盖；1B:>35%到65%面积覆盖

[0191] 0B:<35%面积覆盖(或≥65%喷漆表面用胶带剥离)。

[0192] 研究2

[0193] 在表5中列出发明组合物和比较组合物，并且在表6中展示组合物特性。对于每一组合物，在氮气吹洗下，在实验室HAAKE混合器(45克，小钵)中，在150°C的温度下熔融复合组分。如上文所论述，随后压缩模制每一组合物以用于进一步测试。

[0194] 表5：组合物(重量份)

实例		聚合物	P	MAH-P	CaCO <sub>3</sub>	SU-125	IB225	总份
[0195]	10 5:1 第一组合物比填充剂；仅 MAH-P	MAH-P	-	70.9 (70.8 wt%*)	14.1	15.0 (15.0 wt%*)	0.2	100.2
	11 1:5 第一组合物比填充剂，仅 MAH-P	MAH-P	-	14.1	70.9	15.0	0.2	100.2
	12 5:1 第一组合物比填充剂，5:1 (P : MAH-P)	P 和 MAH-P	59.1	11.8	14.1	15.0	0.2	100.2
	13 1:5 第一组合物比填充剂，5:1 (P : MAH-P)	P 和 MAH-P	11.8	2.4	70.9	15.0	0.2	100.2
	14 和 1:1 第一组合物比填充剂，5:1 (P : MAH-P)	P 和 MAH-P	35.4	7.1	42.5	15.0	0.2	100.2
	J 0.6:1 第一组合物比填充剂，仅 P	P	37.5	-	62.5	0.0	0.2	100.2
	15 0.6:1 第一组合物比填充剂，仅 MAH-P	MAH-P	-	37.5	62.5	0.0	0.2	100.2

[0196] \*wt% 基于组合物的重量。

[0197] 表6:特性

实例	撕裂强度 (lbf/in)	10%模数 (psi)	断裂应变 (%)	断裂应力 (psi)	肖氏A级硬度	DSC Hmelt (J/g)	DSC Tc (°C)	DSC Tm (°C)
[0198]	10	103	86	210	40	37.9	44.7	62.5
	11	79.8	620	469	78	4.2	31.4	53
	12	29.7	85	159	45	38.6	46.6	63.8
	13	102.2	490	373	80	5.4	30.7	53.3
	14	34.3	114	169	25	22.8	45.3	61.6
	J	31.5	127	212	70	20.7	54.7	69.2
	15	54.1	354	423	74	17.8	50.4	65.9

[0199] 如表5到表6中所见,用AFFINITY GA 1000R取代AFFINITY GA 1900产生组合物的物理特性中的显著改良(参看相对于比较实例J的发明实例15)。测试组合物至多大约71wt%碳酸钙和15wt%烃类增粘剂。发明组合物展示极好的机械特性:撕裂强度+30%、10%模数+100%、断裂抗张应变+100%。并且,除了改良的机械特性之外,在与对应的比较组合物相比时,发明组合物的肖氏A级增加。特性中所观测到的改良表明在填充剂和发明组合物的MAH-P之间增加的相互作用和相容性。

[0200] 还发现,发明组合物的机械特性在将填充剂量从5:1增加到1:5(第一组合物与填充剂比;参看实例10和11)的情况下大大改良。对于恒定第一组合物(5:1的“P:MAH-P”比),观测到,在将填充剂装入从5:1(第一组合物:填充剂)比增加到1:5(第一组合物:填充剂)比的情况下,撕裂强度和抗张模数以及断裂应力增加超过+100%。发现,对于含有5:1比的固定“P:MAH-P”比(参看实例12到实例14)的组合物,组合物具有1:5的“第一组合物:填充剂”比(实例13),产生最高机械特性。