



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104220540 B

(45)授权公告日 2018.01.09

(21)申请号 201280070674.8

(22)申请日 2012.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104220540 A

(43)申请公布日 2014.12.17

(30)优先权数据
61/581,686 2011.12.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/067684 2012.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/101404 EN 2013.07.04

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 A·巴特拉 K·L·沃尔顿
P·S·迪亚斯

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484
代理人 张永新

(51)Int.Cl.
C08F 293/00(2006.01)
C08G 81/00(2006.01)
C08L 53/00(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
B05D 5/10(2006.01)
C09D 123/02(2006.01)
C09D 153/00(2006.01)

审查员 罗珍珠

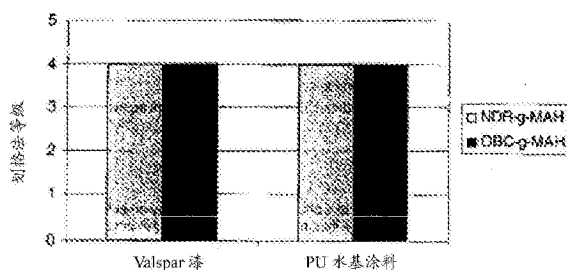
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

用于聚烯烃基底的促粘剂组合物

(57)摘要

本发明涉及包含溶剂和官能化的烯烃嵌段共聚物的促粘剂组合物,并且涉及向其施用所述促粘剂组合物的制品。所述促粘剂组合物可以是无卤素的。



本发明实施例和对比例的漆粘附率等级

1. 一种促粘剂组合物,其包含:

80wt%至99wt%的溶剂;和

20wt%至1wt%的马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物,马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物由(a)乙烯单体、(b)辛烯单体和(c)马来酸酐组成,而该马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有包含以线性方式连接硬链段和软链段的基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有:

(i) 1%至10%的结晶度;和

(ii) 大于15克/10分钟至100克/10分钟的熔融指数;以及

(iii) 包含20摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元的软链段;以及

所述促粘剂组合物位于基底上,其中(a)所述基底具有由占多数数量的基于乙烯的聚合物组成的表面,所述马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有包含20摩尔%至35摩尔%源自辛烯的单元的软链段,或(b)所述基底具有由占多数数量的基于丙烯的聚合物组成的表面,所述马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有包含大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元的软链段。

2. 根据权利要求1所述的促粘剂组合物,其中所述组合物为无卤素的。

3. 根据权利要求1所述的促粘剂组合物,其中所述马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物在15℃至25℃的温度溶解在溶剂中;以及

所述溶剂选自二甲苯、甲苯、苯、甲乙酮、甲基异丁基酮、及其组合。

4. 根据权利要求1所述的促粘剂组合物,其中所述官能化的烯烃嵌段共聚物包含0.1wt%至1.0wt%的马来酸酐。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的促粘剂组合物,其中所述官能化的烯烃嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的软链段包含20摩尔%至35摩尔%源自辛烯的单元,所述基底具有由占多数数量的基于乙烯的聚合物组成的表面;以及

所述促粘剂组合物在干燥时形成层,所述层粘附到所述基底上,其中附着力等级为4至5,根据ASTM D 3359测量。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的促粘剂组合物,其中所述官能化的烯烃嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的软链段包含大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元,所述基底具有由占多数数量的基于丙烯的聚合物组成的表面。

7. 一种制品,其包括:

基底表面;和

所述基底表面上的官能化的烯烃嵌段共聚物层,其中所述官能化的烯烃嵌段共聚物是马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物,马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物由(a)乙烯单体、(b)辛烯单体和(c)马来酸酐组成,而该马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有包含以线性方式连接硬链段和软链段的基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有:

(i) 1%至10%的结晶度;和

- (ii) 大于15克/10分钟至100克/10分钟的熔融指数;以及
- (iii) 包含20摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元的软链段;

其中 (a) 所述基底具有由占多数数量的基于乙烯的聚合物组成的表面,所述马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有包含20摩尔%至35摩尔%源自辛烯的单元的软链段,或 (b) 所述基底具有由占多数数量的基于丙烯的聚合物组成的表面,所述马来酸酐官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有包含大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元的软链段。

8. 根据权利要求7所述的制品,其中所述基底表面包含占多数数量的基于乙烯的聚合物,所述官能化的烯烃嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物在软链段中包含20摩尔%至35摩尔%源自辛烯的单元。

9. 根据权利要求7所述的制品,其中所述聚烯烃基底表面包含占多数数量的基于丙烯的聚合物,所述官能化的烯烃嵌段共聚物包含基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物在软链段中包含大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元。

10. 根据权利要求7-9中任一项所述的制品,其在所述官能化的烯烃嵌段共聚物层上包含涂料层。

用于聚烯烃基底的促粘剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及促粘剂组合物,并涉及含有该促粘剂组合物的制品。

背景技术

[0002] 聚烯烃制品,如模制聚烯烃制品,在包括汽车、家用电器、膜、鞋类、玩具、手机、和计算机机箱的消费者产品中获得无数的应用。在很多情况下,所希望的是将聚烯烃制品涂色,以改善最终产品。然而,聚烯烃由于它们的非极性和惰性质,是难以涂色的。

[0003] 氯化聚烯烃已知促进聚烯烃制品与漆之间的粘合。然而,氯化聚烯烃由于围绕其应用的环境问题而逐步被淘汰。本领域意识到需要用于涂色或涂覆聚烯烃基底的促粘剂组合物。本领域意识到需要用于涂色或涂覆聚烯烃基底的无卤素促粘剂组合物。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明涉及包含溶剂和官能化的烯烃嵌段共聚物的促粘剂组合物,并涉及向其施用该促粘剂组合物的制品。

[0006] 在一个实施方式中,促粘剂组合物包含80wt%至99wt%的溶剂和20wt%至1wt%的官能化的烯烃嵌段共聚物。

[0007] 在一个实施方式中,促粘剂组合物是无卤素的。

[0008] 本发明提供了一种制品。在一个实施方式中,该制品包括基底表面,该基底表面包含聚烯烃。该官能化的烯烃嵌段共聚物层在该基底表面上。

[0009] 附图简述

[0010] 图1示出本发明的实施方式的划格法附着力等级。

[0011] 发明详述

[0012] 1. 促粘剂组合物

[0013] 本发明提供一种促粘剂组合物。该促粘剂组合物包含溶剂和官能化的烯烃嵌段共聚物。在一个实施方式中,该促粘剂组合物包含80wt%至99wt%的溶剂和20wt%至1wt%的官能化的烯烃嵌段共聚物。重量百分数基于促粘剂组合物的总重计。

[0014] 如本文中使用的,“促粘剂组合物”是促进基底表面与涂料之间的附着的组合物。促粘剂组合物粘附至基底表面并同时粘附至涂料,以形成统一的三组分结构,即基底表面、促粘剂组合物和涂料。涂料是该结构的外面部分。“涂料”是悬浮在液体介质中并作为保护性涂层或装饰性涂层施用至基底的物质。涂料的非限制性实例包括漆、着色剂、密封剂、和清漆。

[0015] 基底是聚合物材料。基底可以由聚烯烃、基于丙烯的聚合物、基于乙烯的聚合物、聚碳酸酯、聚氨酯、乙烯丙烯二烯单体 (EPDM) 橡胶、及其组合所组成。基底可以是热塑性烯烃 (TPO)。基底可以是挤出的、热成型的、热固性的、注塑模制的、吹塑模制的、及其任意组合。

[0016] A. 溶剂

[0017] 本发明的促粘剂组合物包含溶剂。该溶剂是芳香烃、脂族烃、脂环烃、酮、酯、及其

组合。该溶剂是以用于溶解官能化的烯烃嵌段共聚物的量存在的。

[0018] 适合的芳香烃的非限制性实例包括苯、甲苯、和二甲苯。

[0019] 适合的脂族烃的非限制性实例包括脂族烃,如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、及其组合。

[0020] 适合的脂环烃的非限制性实例包括环己烷、环己烯、甲基环己烷、及其组合。

[0021] 适合的酮的非限制性实例包括丙酮、甲基异丁基酮、甲乙酮、戊酮、己酮、异佛尔酮、乙酰苯、及其组合。

[0022] 适合的酯的非限制性实例包括,酯,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯或者甲酸丁酯。

[0023] 在一个实施方式中,溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、甲基异丁基酮、及其组合。溶剂是以该组合物的80wt%、或85wt%、或90wt%至99wt%的量存在的。重量百分数基于该组合物的总重计。

[0024] 在一个实施方式中,溶剂是二甲苯。

[0025] 在一个实施方式中,溶剂是无卤素的。

[0026] B. 官能化的烯烃嵌段共聚物

[0027] 该促粘剂组合物也包含官能化的烯烃嵌段共聚物。如本文中所用的,“官能化的烯烃嵌段共聚物”是具有结合至烯烃嵌段共聚物骨架的官能团的烯烃嵌段共聚物。该官能团可以通过接枝、加氢、氮宾(nitrene)插入反应、或其它官能化反应来结合至该烯烃嵌段共聚物。

[0028] 适合的官能团的非限制性实例包括羧酸、酯、酸酐、伯胺、仲胺、羟基、环氧基、杂原子(硅烷)及其组合。官能化的烯烃嵌段共聚物包含0.1wt%至1.0wt%的官能团。重量百分数基于该官能化的烯烃嵌段共聚物的总重计。

[0029] 在一个实施方式中,该官能团为马来酸酐(MAH)。

[0030] 在一个实施方式中,该官能化的烯烃嵌段共聚物是基础烯烃嵌段共聚物与自由基引发剂(如过氧化物)、和官能团的反应产物。

[0031] 如本文中所用的,“基础烯烃嵌段共聚物”是在官能化之前的烯烃嵌段共聚物。如本文中所用的,“烯烃嵌段共聚物(或“OBC”)是多嵌段或多链段的共聚物,并包含以线性方式连接的两个或更多个化学上不同的区域或链段(称为“嵌段”),也就是说,聚合物包含化学上分化的单元,所述单元关于聚合的烯官能度而言端对端地连接,而不是以悬垂或接枝方式连接。在某些实施方式中,所述嵌段的不同之处在于:所并入其中的共聚单体的量或类型;归属于该组成的聚合物的密度、结晶度的量、晶粒大小;立构规整度的类型或程度(全同立构或间同立构)、区域规则性或区域无规性;支化的量,包括长链支化或超支化的量;均质性;或任意其它的化学或物理性质。由于制备烯烃嵌段共聚物的独特工艺,该共聚物的特征在于独特的多分散指数分布(PDI或 M_w/M_n)、嵌段长度分布、和/或嵌段数分布。更具体而言,当以连续工艺制备时,OBC的实施方式可以拥有约1.7至8、或1.7至3.5、或1.7至2.5、或1.8至2.5、或1.8至2.1的PDI。当以分批或半分批工艺制备时,OBC的实施方式可以拥有1.0至2.9、或1.3至2.5、或1.4至2.0、或1.4至1.8的PDI。

[0032] 在一个实施方式中,OBC为乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物。乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物包含占多数摩尔分数的源自乙烯的单元,乙烯占至少50摩尔%、或至少60摩尔%、或至少70摩尔%、或至少80摩尔%,而多嵌段共聚物的剩余部分包含共聚单体。乙烯/ α -烯烃多嵌段

共聚物还包含以聚合形式的乙烯和能够共聚的 α -烯烃共聚单体,其特征不在于化学或物理性质方面不同的两种或更多种聚合单体单元的多个(即两个或更多个)嵌段或链段(嵌段互聚物),并且为多嵌段共聚物。在一些实施方式中,多嵌段共聚物可以用下式表示:

[0033] $(AB)_n$

[0034] 其中,n为至少1,优选为大于1的整数,如2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100、或更高;“A”表示硬嵌段或链段;“B”表示软嵌段或链段。所述A和B是以线性方式而不是以支化或星形方式连接的。“硬”链段是指这样的聚合单元的嵌段,其中乙烯的含量在一些实施方式中大于95wt.%,在其它实施方式中大于98wt.%。换言之,按硬链段的总重计,硬链段中的共聚单体含量在一些实施方式中小于5wt.%,在其它实施方式中小于2wt.。在一些实施方式中,硬链段包含的单元全部或基本上全部都源自乙烯。

[0035] 另一方面,“软”链段是指这样的聚合单元的嵌段,其中共聚单体含量按软链段的总重计在一些实施方式中大于5wt.%,在多个其它实施方式中大于8wt.%、大于10wt.%、或大于15wt.。在一些实施方式中,软链段中的共聚单体含量可以大于20wt.%、大于25wt.%、大于30wt.%、大于35wt.%、大于40wt.%、大于45wt.%、大于50wt.%,或在多个其它实施方式中大于60wt.。

[0036] 因为由两种或更多种单体构成的各个可区别的链段或嵌段连接成单根聚合物链,所以不能采用标准的选择性提取技术将该聚合物完全分级。例如,不能采用不同的溶剂将含有相对结晶性(高密度链段)区域和相对无定形(低密度链段)区域的聚合物选择性提取或分级。在一些实施方式中,采用二烷基醚或烷烃溶剂可提取的聚合物数量按总的聚合物重量计小于10%,或者小于7%,或者小于5%,或者小于2%。

[0037] 此外,本文公开的OBC具备的PDI拟合(fitting)为Schultz-Flory分布,而非Poisson分布。本发明的OBC是通过描述于第7,858,706号美国专利和第7,608,668号美国专利中的聚合工艺制备的,该工艺得到的产物具有多分散的嵌段分布以及多分散的嵌段尺寸分布。这导致所形成的OBC产物具有可区别的物理性质。多分散的嵌段分布的理论益处先前已经在Potemkin,Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912和Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107 (21), pp. 9234-9238中建模并讨论。

[0038] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被定义为具有(A) 1.7至3.5的 M_w/M_n ,以摄氏度计的至少一个熔点 T_m ,和以克/立方厘米计的密度d,其中 T_m 和d的数值对应于以下关系:

[0039] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ 。

[0040] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被限定为具有(B) 1.7至3.5的 M_w/M_n ,并且其特征不在于以J/g计的熔化热 ΔH 和以摄氏度计的 ΔT (定义为最高的DSC峰与最高的结晶分析分级(“CRYSTAF”)峰之间的温差),其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系:

[0041] 当 ΔH 大于0并最高达130J/g时, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$

[0042] 当 ΔH 大于130J/g时, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$

[0043] 其中,CRYSTAF峰是采用至少5%的累积聚合物确定的,并且如果少于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰,则CRYSTAF温度为30 $^\circ\text{C}$ 。

[0044] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被定义为具有(C)用乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测量、当300%应变和1个循环时的弹性复原 R_e ,以百分数计,并具有密度d,

以克/立方厘米计,其中当乙烯/ α -烯烃互聚物基本上不含交联相时,Re和d的数值满足以下关系:

[0045] $Re > 1481 - 1629(d)$

[0046] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被定义为具有(D)当用TREF分级时在40℃至130℃洗脱的分子量级分,其特征在于,该级分的摩尔共聚单体含量比在相同温度洗脱的相当的无规乙烯互聚物级分高至少5%,其中所述相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体(或多种共聚单体),并且其熔融指数、密度和摩尔共聚单体含量(基于整个聚合物计)与乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内。

[0047] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被定义为具有(E) 25℃时的储能模量 G' (25℃)和100℃时的储能模量 G' (100℃),其中所述 G' (25℃)与 G' (100℃)之比为1:1至9:1。

[0048] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被定义为具有(F)当采用TREF分级时在40℃至130℃洗脱的分子级分,其特征在于,该级分具有至少0.5且最高达1的嵌段指数和大于1.3的分子量分布 M_w/M_n 。

[0049] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物被限定为具有(G)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数和大于1.3的分子量分布 M_w/M_n 。

[0050] 乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物可以具有上文提及的性质(A)-(G)的任意组合。

[0051] 适合的共聚单体的非限制性实例包括3至30个碳原子的直链/支链的 α -烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十烯;3至30个或3至20个碳原子的环烯烃,如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、和2-甲基-1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘;二烯烃和聚烯烃,如丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、和5,9-二甲基-1,4,8-癸二烯;和3-苯丙烯、4-苯丙烯、1,2-二氟乙烯、四氟乙烯、和3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0052] 在一个实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物中的共聚单体选自丙烯、辛烯、丁烯和己烯。在进一步的实施方式中,乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物为乙烯/辛烯多嵌段共聚物。

[0053] C.官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物OBC

[0054] 在一个实施方式中,官能化的OBC是乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物,即官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物。官能团为马来酸酐(MAH)。MAH官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物含有0.1wt%至1.0wt%的官能团马来酸酐。重量百分数基于官能化的乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物的总重计。

[0055] 基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物(即,官能化之前的乙烯/辛烯多嵌段共聚物)的结晶度为1wt%、或3wt%至7wt%、或8wt%、或10wt%。在一个实施方式中,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的结晶度为3wt%至7wt%。

[0056] 基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的密度为0.85g/cm³至0.95g/cm³。在一个实施方式中,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的密度为0.85g/cm³至0.88g/cm³。

[0057] 在一个实施方式中,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的硬链段含量按基础乙烯/辛烯

多嵌段共聚物的总重计至少为10wt%。至少10wt%的硬链段使得基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物能够成型为丸粒,这与以包的形式截然相反。

[0058] 结晶度为1wt%至10wt%的基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的设定使得官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物在15℃至25℃的温度(即环境温度)能够保持溶解于溶剂中。1%至10%的结晶度有助于基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物成型为丸粒的能力(与包的形式截然相反)。在一个实施方式中,将基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的丸粒经由熔融共混挤出机进料并在自由基引发剂如过氧化物的存在下与MAH进行接枝反应。

[0059] 在一个实施方式中,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的分子量(MW)为1,000克/摩尔、或10,000克/摩尔至300,000克/摩尔、或500,000克/摩尔、或1,000,000克/摩尔、或5,000,000克/摩尔。

[0060] 在一个实施方式中,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的熔融指数(MI)大于15克/10分钟、或25克/10分钟至50克/10分钟、或100克/10分钟。本申请人发现MI大于15克/10分钟至100克/10分钟的基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物有助于官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物在芳香烃溶剂中的溶解性。

[0061] 在一个实施方式中,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有10,000克/摩尔至300,000克/摩尔的MW和大于15克/10至50克/10分钟的MI。

[0062] 在一个实施方式中,乙烯/辛烯多嵌段共聚物是用马来酸酐官能化的。MAH官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物含有0.1wt%、或0.2wt%、或0.23wt%、或0.25wt%至0.8wt%、或1.0wt%的MAH。本申请人发现,当基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的MI大于15克/10至100克/10分钟时,接枝0.1wt%至1.0wt%的MAH至基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物上得到的促粘剂组合物的粘度适合于喷雾应用。

[0063] 在一个实施方式中,促粘剂组合物包含(i)芳香烃溶剂和(ii)用0.1wt%至10wt%的MAH官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物,基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物具有3%至8%的结晶度和大于15克/10分钟至50克/10分钟的MI。促粘剂组合物还具有1cP至100cP的粘度。

[0064] 基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物可以根据将其施用至的聚烯烃类型来调整。在一个实施方式中,选择所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,以施用至基于乙烯的聚合物。如本文中使用的,术语“基于乙烯的聚合物”是包含占多数重量百分数的经聚合的乙烯单体(基于可聚合单体的总重计)并任选地可以包含至少一种聚合的共聚单体。基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的软链段由20摩尔%至30摩尔%、或35摩尔%源自辛烯的单元组成。本申请人发现,在软链段中含有20摩尔%至35摩尔%源自辛烯的单元的基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物在同时提供与涂料的粘附的情况下,促进了与基于乙烯的聚合物的粘附。

[0065] 在一个实施方式中,选择所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,以施用至基于乙烯的聚合物,并且该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的软链段由20摩尔%至30摩尔%的源自辛烯的单元组成。

[0066] 在另一个实施方式中,调整或者选择所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,以施用至基于丙烯的基底。本文使用的术语“基于丙烯的聚合物”是包含占多数重量百分数的经聚合的丙烯单体(基于可聚合单体的总重计)并任选地可以包含至少一种聚合的共聚单体。基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的软链段由35摩尔%、或大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元组成。本申请人发现,在软链段中含有35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元的基础乙烯/

辛烯多嵌段共聚物在同时提供与涂料的粘附的情况下,促进了与基于丙烯的聚合物的粘附。

[0067] 在一个实施方式中,选择所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物,以施用至基于丙烯的聚合物,并且所述基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物的软链段由大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元组成。

[0068] 本发明人发现了一种在室温保持溶解于芳香烃溶剂的MAH官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物。所述MAH官能化的乙烯/辛烯多嵌段共聚物提供了以下性质的有利结合:(1)低结晶度(1-10%),(2)可接枝性和(3)在15°C-25°C的溶剂中的溶解性。此外,可将所述基础OBC造粒(与通常以包的形式、常规的基于EPDM的促粘剂截然相反)。当与以包的形式(如常规的EPDM)的聚合物相比时,基础OBC丸粒提供易于处理性和改进的加工性(例如,无结块)。

[0069] D. 添加剂

[0070] 所述促粘剂组合物可以包含一种或多种以下任选的添加剂:塑化剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、粘度调节剂、触变性调节剂、填料、防沉剂(anti-sag agent)、表面张力调节剂、防堵剂(anti-block agent)、脱模剂、阻燃剂、抗摩擦和刮擦损伤添加剂(abrasion and scratch mar additive)、抗微生物剂、表面活性剂、交联剂、及其任意组合。

[0071] 在一个实施方式中,本发明的促粘剂组合物是无卤素的。

[0072] 本发明的促粘剂组合物可以包含本文公开的两种或更多种实施方式。

[0073] 2. 制品

[0074] 本发明提供了一种制品。该制品包括具有由聚烯烃组成的表面的基底。该制品还包括在基底表面上的官能化的OBC层。官能化的OBC层是本文中描述的任意官能化的OBC。官能化的OBC接触且粘附至基底表面并在聚烯烃基底表面上形成层。官能化的OBC层可以是连续的或不连续的。官能化的OBC层可以或不可以与基底表面共同延伸。

[0075] 未处理的制品(即,不含官能化的OBC层的制品)可以仅仅由基底组成。供选择地,未处理的制品是多组件(或多层)的物品,其中聚烯烃基底是多个组件中的一个(或多个层中的一个)。适合制品的非限制性实例包括汽车部件(保险杠、饰带(fascia)、整齐的内饰件/外饰件)、消费者电子产品(电脑、手机、手持数据装置)、消费者电器(电冰箱、炉灶(range)、搅拌机)、玩具、鞋类、粘合剂、膜、层压件、以及纤维。

[0076] 在一个实施方式中,基底表面由聚烯烃组成。将促粘剂组合物施用至基底表面。将促粘剂组合物施用至基底表面的非限制性技术包括喷涂、浸涂、绕线棒刮涂(bar coating)、刷涂、辊涂、帘涂(curtain coating)、及其组合。

[0077] 在一个实施方式中,将促粘剂组合物以这样的厚度(通常为20微米至120微米)施用,该厚度将在基底表面上产生厚度为1微米、或5微米、或8微米至10微米、或15微米、或20微米干燥的官能化的OBC层。

[0078] 在一个实施方式中,将促粘剂组合物喷至基底的聚烯烃表面上。

[0079] 在一个实施方式中,基底表面由占多数数量的基于乙烯的聚合物组成。如本文中所用的,术语“占多数数量”是指聚合物以聚合物组合物的最大比例存在(基于重量百分数)。以占多数数量存在的聚合物(i)可以是少于聚合物组合物的50wt%、或者(ii)可以是至少聚合物组合物的50wt%(或更多)。所理解的是,当基底表面由单一聚合物组成时(即,

基底表面不是聚合物组合物), 该单一聚合物是以占多数数量存在的。

[0080] 调整该促粘剂组合物, 以使基底表面上存在占多数数量的基于乙烯的聚合物。特别地, 基础OBC为在软链段中含有20摩尔%至35摩尔%源自辛烯的单元的乙烯/辛烯多嵌段共聚物。如上文公开地, 该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物还具有1%至10%的结晶度和大于15克/10分钟至100克/分钟的MI (以及任意各个子范围)。该乙烯/辛烯多嵌段共聚物是用0.1wt%至1.0wt%的MAH官能化的。

[0081] 在一个实施方式中, 基底表面由占多数数量的基于丙烯的聚合物组成。调整该促粘剂组合物, 以使基底表面上存在占多数数量的基于丙烯的聚合物。特别地, 基础OBC为在软链段中含有至少35摩尔%、或者大于35摩尔%至50摩尔%源自辛烯的单元的乙烯/辛烯多嵌段共聚物。如上文公开地, 该基础乙烯/辛烯多嵌段共聚物还具有1%至10%的结晶度和大于15克/10分钟至100克/分钟的MI (以及任意各个子范围)。该乙烯/辛烯多嵌段共聚物是用0.1wt%至1.0wt%的MAH官能化的。

[0082] 在一个实施方式中, 该制品还包括涂料层。将涂料施用至官能化的OBC层。涂料接触并粘附至官能化的OBC层, 由此粘附至基底表面并形成三组分结构: 基底表面/促粘剂组合物/涂料(最外层)。施用涂料的非限制性技术包括喷涂、浸涂、绕线棒刮涂、刷涂、辊涂、帘涂、及其组合。

[0083] 在一个实施方式中, 将本发明的促粘剂组合物与涂料混合, 以形成混合物。随后通过以上公开的施用技术中任意一种, 将该混合物施用至基底表面, 以涂覆基底。当涂料变干时, 在官能化的OBC将涂料粘附至基底表面的情况下, 涂料、官能化的OBC、和基底表面形成三组分结构(或层状结构)。

[0084] 在一个实施方式中, 涂料为漆。漆包含溶剂、粘合剂、颜料、以及任选的添加剂。用于涂料的溶剂的非限制性实例包括甲苯、二甲苯、甲乙酮、甲基异丁基酮和水。颜料可以包括无机材料, 如二氧化钛(金红石)、云母薄片、氧化铁、氧化硅、铝、和类似物。

[0085] 粘合剂的非限制性实例包括丙烯酸聚合物、醇酸树脂、基于纤维素的材料如乙酸丁酸纤维素、三聚氰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、醋酸乙烯树脂、聚氨酯树脂、及其任意组合。用于涂料的添加剂的非限制性实例包括催化剂、增稠剂、稳定剂、乳化剂、调质剂(texturizers)、促粘剂、紫外线稳定剂、平光剂(消光剂)、灭微生物剂(biocides)、多元醇、醇、及其任意组合。

[0086] 在一个实施方式中, 漆包含60wt%的溶剂、30wt%的粘合剂、7wt%至8wt%的颜料、和2wt%至3wt%的添加剂。重量百分数基于漆的总重计。

[0087] 本发明的制品可以包含本文公开的两个或更多个实施方式。

[0088] 定义

[0089] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及它们的派生词不排除任意额外的组分或过程(procedure)的存在。术语“基本上由...组成”除了对于可操作性必不可少的那些以外, 排除任意其它的组分或过程。术语“由...组成”排除未具体说明的任意组分或过程。

[0090] 测试方法

[0091] 结晶度—如下计算结晶度百分数: 将由第二加热曲线确定的熔化热($\sim \Delta H_f$)除以基于乙烯的聚合物(PE)的理论熔化热292J/g (对于基于丙烯的聚合物(PP), 其理论熔化热为165J/g), 并且将该数量乘以100 (例如, 对于PE, 结晶度百分数 = $(\sim H_f / 292J/g) \times 100$)。

如上所述地,每个聚合物样品的熔点(或多个熔点)(T_m)由得自DSC的第二加热曲线确定。结晶温度(T_c)由第一冷却曲线测量。

[0092] 密度—按照ASTM D 1928制备用于密度测量的样品。采用ASTM D792,方法B,压制样品1小时内进行测量。

[0093] 漆粘附率(Paint adhesion)—按照ASTM D 3359确定基底的漆粘附率。

[0094] 标准CRYSTAF方法

[0095] 支化分布是采用可商购自西班牙Valencia的PolymerChar的CRYSTAF200单元通过结晶分析分级法(CRYSTAF)确定的。将样品溶于160℃的1,2,4三氯代苯中(0.66mg/mL)1小时并在95℃稳定45分钟。取样温度以0.2℃/min的冷却速率从95变至30℃。使用红外检测器测量聚合物溶液的浓度。在温度下降聚合物结晶时测量累积可溶物浓度。累积曲线的分析导数反映聚合物的短链支化分布。

[0096] CRYSTAF峰的温度和面积是通过CRYSTAF软件(版本2001.b,西班牙Valencia的PolymerChar)中包含的峰分析模块来识别的。CRYSTAF的寻峰程序识别出作为 dW/dT 曲线中的最大值的峰温和导数曲线中所识别的峰的两侧上的最大正拐点之间的面积。为了计算CRYSTAF曲线,优选的处理参数是温度界限为70℃和修匀参数(smoothing parameters)为高于温度界限0.1并低于温度界限0.3。

[0097] DSC标准方法

[0098] 差示扫描量热法的结果是采用配备有RCS冷却附件和自动进样器的TAI型号Q1000 DSC而确定的。使用50ml/min的氮气吹扫气流。将样品在约175℃的压机中压成薄膜并熔融,然后用空气冷却至室温(25℃)。然后将3-10mg的材料切割成直径6mm的圆盘,精确称重,放置于轻铝锅(约50mg)中,然后压接关闭(crimped shut)。用如下温度曲线研究样品的热行为。将样品快速加热至180℃并保持恒温3分钟,以便除去任何先前的热历史。然后将样品以冷却速率10℃/min冷却至-40℃并在-40℃保持3分钟。随后以加热速率10℃/min加热样品至150℃。记录冷却曲线和第二加热曲线。

[0099] DSC熔化峰是作为热流速率(W/g)关于-30℃与熔化结束之间所绘的线性基线的最大值而测量的。用线性基线,将熔化热作为-30℃与熔化结束之间的熔化曲线下的面积而测量。

[0100] GPC方法

[0101] 凝胶渗透色谱系统由或者Polymer Laboratories型号PL-210或者Polymer Laboratories型号PL-220的仪器组成。柱和传送带隔室(carousel compartments)是在140℃操作的。使用3个Polymer Laboratories 10微米Mixed-B柱。溶剂为1,2,4三氯代苯。将样品的浓度制备成0.1克聚合物在50微升的含200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)的溶剂中。样品是通过在160℃轻微搅拌2小时而制备的。所用的注入体积为100微升,流速为1.0ml/分钟。

[0102] GPC柱组件的校准用21个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物进行,所述聚苯乙烯标准物的分子量为580 to 8,400,000,以6种“鸡尾酒”混合物排列,而各分子量之间分隔至少1个数量级。标准物购自Polymer Laboratories(英国Shropshire)。聚苯乙烯标准物是对于分子量等于或大于1,000,000,按50微升溶剂中含0.025克来制备,对于分子量小于1,000,000,按50微升溶剂中含0.05克来制备。在80℃温和搅拌30分钟,溶解所述聚苯乙烯标准物。窄的标准物混合物首先运行并且按最高分子量组分递减的次序,以使降解最小化。将聚苯

乙烯标准物的峰值分子量用以下方程转换成聚乙烯分子量(如在Williams和Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968) 中所述的): $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0103] 聚乙烯的当量分子量计算是应用Viscotek TriSEC软件版本3.0进行的。

[0104] 压缩变定 (Compression Set)

[0105] 按照ASTM D 395测量压缩变定。样品如下准备:将3.2mm、2.0mm和0.25mm厚的直径25.4mm的圆盘堆叠,直到实现总厚度为12.7mm。所述圆盘是从12.7cmx12.7cm的压塑片切下的,所述压塑片用处于以下条件的热压机而模制:在190℃零压力持续3分钟,然后在190℃、86MPa持续2分钟,随后在86MPa用流动的冷水在压机内冷却。

[0106] TMA

[0107] 热机械性能分析(穿透温度)是在直径30mmx厚3.3mm的压塑圆盘上进行的,所述圆盘在180℃和模制压力10MPa成型5分钟,然后空气淬火(air quenched)。所用仪器为TMA 7,该品牌可获得自Perkin-Elmer。该测试中,将尖端半径为1.5mm的探针(P/N N519-0416)用1N的力施放至样品圆盘的表面。自25℃起按5℃/min升高温度。探针穿透距离是作为温度的函数测量的。当探针已穿入样品1mm时,实验结束。

[0108] DMA

[0109] 动态机械性能分析(DMA)是在压塑圆盘上测量的,所述圆盘在180℃、压力10MPa的热压机中成型5分钟,然后在压机中以90℃/min进行水冷。采用配备有用于扭转试验的双悬臂夹具的、ARES控制的应变流变仪(TA仪器)进行测试。

[0110] 将1.5mm的片压制并切割成尺寸32x12mm的条。将样品在两端处均夹在间隔10mm(夹持间隔(grip separation) ΔL)的夹具之间,经受-100℃至200℃的连续温度步骤(5℃每步)。在每个温度均按角频率10rad/s来测量扭转模量 G' ,保持应变幅度为0.1%至4%,以确保扭矩足够和该测量保持在线性区域。

[0111] 保持初始静力10克(自动张力模式)以防止当热膨胀发生时样品松弛。结果是,夹持间隔 ΔL 随聚合物样品的温度而增大,特别是在聚合物样品的熔点或软化点以上。在最高温度时或者当夹具之间的间隙达到65mm时,测试停止。

[0112] 熔体流动速率或MFR是按照ASTM D 1238测量的,测量条件为230℃/2.16kg。

[0113] 熔融指数或MI是按照ASTM D 1238测量的,测量条件为190℃/2.16kg。

[0114] ATREF

[0115] 分析用温升洗脱分级(ATREF)分析是按照描述于第4,798,081号美国专利和Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) 的方法进行的。将待分析的组合物溶解于三氯代苯,并且在含有惰性载体(不锈钢丸)的柱中通过按0.1℃/min的冷却速率缓慢降温至20℃而使其结晶。该柱配有红外检测器。随后通过将洗脱溶剂(三氯代苯)的温度按1.5℃/min的升温速率自20℃缓慢升至120℃而从该柱中洗脱结晶的聚合物样品,从而生成ATREF色谱图曲线。

[0116] ^{13}C NMR分析

[0117] 通过向10mm的NMR管中的0.4克样品添加约3克四氯乙烷- d^2 /邻二氯苯的50/50混合物来制备样品。通过加热该管及其内含物至150℃来将样品溶解并均质化。对应于 ^{13}C 共振频率为100.5MHz,采用JEOLEclipseTM.400MHz分光计或Varian Unity PlusTM.400MHz分光

计来收集数据。在脉冲重复延迟6秒的情况下,采用4000个瞬态/数据文件,以获取数据。为实现定量分析的最小信噪比,将多个数据文件加在一起。谱宽为25,000Hz,而最小文件大小为32K个数据点。于130℃在10mm的宽谱带探针中分析样品。采用Randall's三元组(triad)方法(Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989) 确定共聚单体结合。

[0118] 硬链段和软链段的重量百分数的测量—软链段重量百分数(和因此硬链段重量百分数)可以通过DSC或NMR来测量,如第7,608,668号美国专利第57栏第30行至第63栏第12行公开的。

[0119] Mooney粘度(“MV”)—按照ASTM 1646-04测量互聚物的MV (ML1+4, 在125℃)。

[0120] 通过TREF的聚合物分级

[0121] 大规模TREF分级是如下进行的:通过在160℃搅拌4小时,将15-20克的聚合物溶于2升的1,2,4-三氯代苯(TCB)中。用15psig (100kPa)的氮气迫使该聚合物溶液到3英寸x4英尺(7.6cm x12cm)的钢柱上,该钢柱装有30-40目(600-425μm)的球形、技术质量的玻璃珠(可获得自Potters Industries, HC 30Box 20, Brownwood, Tex., 76801)与不锈钢的、直径0.028”(0.7mm)的钢线切丸(可获得自Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, N.Y., 14120)之60:40(体积:体积)的混合物。将该柱浸入初始设成160℃的热控油套中。将该柱首先快速冷却至125℃,然后以0.04℃/min的速率缓慢冷却至20℃并保持1小时。在以0.167℃/min的速率升温的同时,以约65ml/min引入新鲜的TCB。

[0122] 在16站式的、加热的级分收集器中收集约2000ml份量的来自预备性TREF柱的洗脱液。采用旋转蒸发仪浓缩每个级分的聚合物直到聚合物溶液剩余约50至100ml。使经浓缩的溶液静置过夜,然后加入额外的甲醇、过滤并冲洗(约300-500ml的甲醇,包括最后一次冲洗)。过滤步骤是在3位点式、真空辅助的过滤站上,采用5.0μm的聚四氟乙烯涂覆的滤纸(可获得自Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750)进行的。将经过滤的级分在60℃的真空烘箱中干燥过夜,并在进一步测试前在分析天平上称重。

[0123] 现在将在以下实施例中详细地描述本发明的一些实施方式。

实施例

[0124] 1. 聚合物

[0125] 下表1中提供马来酸酐接枝的OBC聚合物(MAH-g-OBC)和用作对比样品(CS)的马来酸酐接枝的聚合物的性质。

[0126] 按照如下描述的过程1将MAH接枝到OBC1和OBC2。下表1中提供各个官能化的OBC中存在的MAH的重量百分数(基于官能化聚合物的总重计)。

[0127] 过程1

[0128] 1) 在Haake Rheomix 600 P混合器中放入50克OBC聚合物,该混合器标称温度为170℃,搅拌速度为10rpm并在1分钟时间段内逐步增加至50rpm。允许熔融并混合4分钟。

[0129] 2) 将0.75g的MAH粉末添加至混合器。

[0130] 3) 混合2分钟后,通过注射器注入80微升15wt%的2,5-二甲基-2,5(叔丁基过氧)己烷(Luperox™101, Sigma Aldrich)在十二烷中的溶液。继续混合另外的6.5分钟。

[0131] 4) 从Haake混合器中移出经接枝的材料,并允许冷却至室温。

[0132] 5) 将树脂进一步在70℃和30mm Hg的真空中干燥过夜(15小时),以便确保残余的MAH蒸发。

[0133] 在过程1中,嵌段构造使得各具有1%至10%的结晶度的基础OBC 1和基础OBC 2能够形成丸粒并供入常规的反应性挤出机,进行接枝反应。MAH接枝的OBC1和MAH接枝的OBC2各自均为无卤素的。下表1中提供了所述官能化的聚合物的性质。

[0134] 表1

[0135]

实施 例/样 品	基础聚 合物	密度 (g/cc)	MI**	结 晶 度 (%)	软链段 中辛烯 的摩尔 %	%软链 段	MAH (wt%)	形状
OBC1	乙烯/辛 烯的嵌 段共聚 物	0.862 5	27.04	7.16	28.20	90	0.24	丸粒
OBC2	乙烯/辛 烯的嵌 段共聚 物	0.859 5	1.81	5.73	48.0	86	0.21	丸粒
CS1*	EPDM (42 wt% 乙烯含 量)	0.860	-	-	-	-	0.33	包

[0136] *=NDR 145 EPDM,可获得自Dow Chemical Company

[0137] **=MI是对于MAH接枝的聚合物而言

[0138] SS=软链段(wt%,基于基础聚合物的重量计)

[0139] 2.涂色由占多数数量的基于乙烯的聚合物组成的基底

[0140] 表2

[0141]

促粘剂组合物	
实施例 1 (来自表 1 的官能化的 OBC1)	5 wt % MAH 接枝的 OBC1 / 95 wt% 二甲苯
对比样品 1 (来自表 1 的官能化的 EPDM)	5wt % MAH 接枝的 CS1 / 95 wt% 二甲苯
基底	
51-1	4770/INFUSE™ 9007/700-12/Hydrobrite 550 (38.62/8.38/17/36 wt%)鞋类外底配制物
51-2	4785/ INFUSE™ 9007/700-12/Hydrobrite 550 (38.62/8.38/17/36 wt%)鞋类外底配制物
INFUSE™ 9500	参见以下性质

[0142]

漆	
Valspar 塑料瓷漆(Valspar 漆)	
United Paint 水基聚氨酯 (PU 涂料)	
鞋类漆 Prodotto™ 2K, 得自 Kendra 的聚氨酯漆+ 4.5 份每百份异氰酸酯(预聚物)。	

[0143] 4770为可获得自Dow Chemical Company (Midland,MI) 的EPDM并具有以下性质:密度为0.872g/cc,Mooney粘度 (ML 1+4, 125℃) 为70, 乙烯含量为70wt% 和5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB) 含量为5wt%。重量百分数基于EPDM的总重。

[0144] 4785为可获得自Dow Chemical Company (Midland,MI) 的EPDM并具有以下性质:密度为0.88g/cc,Mooney粘度 (ML 1+4, 125℃) 为85, 乙烯含量为68wt% 和ENB含量为5wt%。重量百分数基于EPDM的总重。

[0145] INFUSE™9500-MI为5克/10分钟、密度为0.877g/cc的烯烃嵌段共聚物 (OBC), 而硬/软链段的比例按重量百分数计为25/75和在软链段中18摩尔%的单元源自辛烯。重量百分数基于OBC的总重。

[0146] INFUSE™ 9007-MI为0.5克/10分钟、密度为0.866g/cc的烯烃嵌段共聚物 (OBC), 而硬/软链段的比例按重量百分数计为11/89和在软链段中18摩尔%的单元源自辛烯。重量百分数基于OBC的总重。

[0147] 700-12为可获得自Dow Chemical Company的丙烯均聚物。700-12的密度为0.900g/cc (ASTM D792), 其熔体流动速率为12克/10分钟 (基于总重) (230℃/2.16kg, ASTMD1238)。

[0148] Hydrobrite™550 (Sonneborn) - 标称含量为70wt%的石蜡和30wt%的环烷烃、以及

平均分子量(MW)为541的矿物油。

[0149] 表2列出了促粘剂组合物、漆和基底。按照如下过程2将表2的促粘剂组合物和漆施用至基底51-1和51-2以及INFUSE™9500。基底51-1和51-2以及INFUSE™9500各自均由占多数数量的基于乙烯的聚合物所组成。

[0150] 过程2

[0151] 1) 将5克官能化的聚合物放入配有磁力搅拌器的圆底烧瓶,并向其中加入100克的二甲苯。附接冷凝器至烧瓶,在设成140℃温度的加热盘之上放置该装配体。将该溶液搅拌4小时,然后冷却。促粘剂组合物准备好使用。

[0152] 2) 用喷枪将该促粘剂组合物喷至表2中示出的基底,并在室温干燥20分钟或者在50℃干燥3分钟。

[0153] 3) 1小时后,将漆/涂料喷至经干燥的促粘剂组合物上。

[0154] 4) 按照ASTM D3359用3M胶带610测试划格法附着力。

[0155] 结果

[0156] ASTM D 3359提供了如下表3中示出的关于所除去涂层的百分数的等级。

[0157] 表3 ASTM D 3359-评定所除去涂层的百分数的等级

[0158]	5	0% (完美附着力)
	4	<5%
	3	5-15%
	2	15-35%
	1	35-65%
	0	>65%

[0159] 不存在促粘剂组合物的情况下,对于基底51-1和51-2上的Valspar漆和PU涂层中的每个而言,划格法附着力等级均为0(漆粘附率=0%)。

[0160] 图1中示出划格法附着力等级的结果。划格法附着力等级为4是指95-99%的漆粘附率。在实施例1(MAH接枝的OBC1)的存在下,划格法附着力等级对于基底51-1、51-2二者上的Valspar漆而言均为4。在实施例1(MAH接枝的OBC1)的存在下,划格法附着力等级对基底51-1、51-2二者上的PU涂层而言均为4。对基底51-1、51-2二者上的Valspar漆和PU涂层而言,CS1(MAH接枝的NDR)也示出划格法附着力等级为4。

[0161] 根据上述过程2,将实施例1(MAH接枝的OBC1)和鞋类漆Prodotto™2K的促粘剂组合物施用至INFUSE™9500(基于乙烯的聚合物)。划格法附着力等级5是100%的漆粘附率。在实施例1(MAH接枝的OBC1)的存在下,对于INFUSE™9500基底上的鞋类漆Prodotto™2K而言,划格法附着力等级为5。

[0162] 3.涂色由占多数数量的基于丙烯的聚合物所组成的基底

[0163] 表4

[0164]

促粘剂组合物 (APC)	
实施例 1 (来自表 1 的官能化的 OBC1) (软链段中 28.2 摩尔%的单元源自辛烯)	2.5 wt% MAH 接枝的 OBC1 / 97.5 wt% 二甲苯 5 wt % MAH 接枝的 OBC1 / 95 wt% 二甲苯
实施例 2 (来自表 1 的官能化的 OBC2) (软链段中 48 摩尔%的单元源自辛烯)	2.5wt % MAH 接枝的 OBC2 / 97.5 wt% 二甲苯 5wt % MAH 接枝的 OBC2 / 95 wt% 二甲苯
CS1 (来自表 1 的官能化的 EPDM)	2.5wt % MAH 接枝的 CS1/ 97.5 wt% 二甲苯 5wt % MAH 接枝的 CS1/ 95 wt% 二甲苯
基底	
热塑性烯烃(TPO)基底含有占多数数量的基于丙烯的聚合物	56% D221 丙烯均聚物 14% ENR 7487 乙烯/丁烯共聚物 30% 滑石 (wt%基于 TPO 的总重)
漆(涂料)	
丙烯酸漆	树脂: 丙烯酸树脂 稀释剂: 丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯的混合溶剂 硬化剂: 异氰酸酯

[0165] D221为丙烯均聚物,其密度为0.90g/cc且MFR为35.0克/10分钟(230℃/2.16kg),可获得自Dow Chemical Company。

[0166] ENR 7487为乙烯/丁烯共聚物,其密度为0.866g/cc且MI小于0.5克/10分钟(190℃/2.16kg),可获得自Dow Chemical Company。

[0167] 滑石为可获得自Luzenac Inc的JetFill™ 700C。

[0168] 根据以下过程3制备施用至含有占多数数量的基于丙烯的聚合物的基底的促粘剂组合物。

[0169] 过程3

[0170] 1) 将2.5g或5g官能化的聚合物放入配有磁力搅拌器的圆底烧瓶,并向其中加入100克的二甲苯。附接冷凝器至烧瓶,在设成140℃温度的加热盘之上放置该装配体。将该溶液搅拌4小时,然后冷却。促粘剂组合物准备好使用。

[0171] 2) 通过所涂覆的湿膜厚度为0.8微米的绕线棒(wire bar)来施用促粘剂组合物至表4的TPO基底上,并在室温干燥20分钟或者在50℃干燥3分钟。根据ASTM D3359用3M胶带

610胶带进行划格法附着力测试,以测试与基底的附着力。通过所涂覆的干膜厚度为0.5微米的绕线棒来施用手机业中应用的双包装的基于丙烯酸涂料。将涂料在60℃的烘箱中干燥50分钟,根据ASTM D3359用Permace1胶带测量划格法附着力。

[0172] 结果

[0173] 不存在促粘剂组合物的情况下,TPO基底的漆粘附率为1%。下表5中示出表4的TPO基底、APC、和漆的粘附率结果。

[0174] 表5

[0175]

样品	APC 与 TPO 基底的粘附 率	涂覆有 2.5 wt% 的 APC 和漆的 TPO 基底 的粘附率	涂覆有 5.0 wt% 的 APC 和漆的 TPO 基底的粘附率
实施例 1 (MAH 接枝的 OBC1)	50%	25%	50%
CS1 (MAH 接枝的 EPDM)	50%	0%	20%
实施例 2 (MAH 接枝的 OBC2)	100%	50%	75%

[0176] 表5中,粘附率如下计算:

[0177] 粘附率(%) = 100% - %所去除的涂层(根据ASTM D 3359测量)

[0178] 实施例2的APC (MAH接枝的OBC2) 显示100%的对TPO基底的粘附率。含有2.5wt% MAH接枝的OBC2的实施例2显示50%的TPO基底对漆的粘附率。含有5.0wt% MAH接枝的OBC2的实施例2显示75%的TPO基底对漆的粘附率。基础OBC2在软链段中含有48摩尔%源自辛烯的单元,以匹配TPO基底中占多数数量的基于丙烯的聚合物。TPO基底对漆的粘附率可以通过使用MI更高和/或MAH接枝水平更高的基础OBC进一步改进。

[0179] CS1的APC (MAH接枝的EPDM) 显示与TPO基底的丙烯均聚物的不相匹配,这导致CS1与TPO基底之间粘附率为50%。含有2.5wt% MAH接枝的OBC2的CS1显示0%的TPO基底对漆的粘附率。含有5.0wt% MAH接枝的OBC2的CS1显示20%的TPO基底对漆的粘附率。

[0180] 实施例1的APC (MAH接枝的OBC1) 显示与TPO基底的丙烯均聚物的不相匹配,这导致实施例1与TPO基底之间的粘附率为50% (50%)。该基础OBC1在软链段中含有28.2摩尔%源自辛烯的单元。含有2.5wt% MAH接枝的OBC2的实施例1显示25%的TPO基底与漆的粘附率。含有5.0wt% MAH接枝的OBC2的实施例1显示50%的TPO基底对漆的粘附率。

[0181] 所述实施例显示,根据待涂色的聚烯烃基底的类型调整OBC软链段中的辛烯含量改进了(i) 促粘剂组合物与聚烯烃基底之间的粘附、以及(ii) 漆与聚烯烃基底之间的粘附。具体地,选择软链段中含有20至30摩尔%源自辛烯的单元的基础OBC导致粘附至含有占多数数量的基于乙烯的聚合物的基底。选择软链段中含有大于35至50摩尔%源自辛烯的单元的基础OBC导致粘附至含有占多数的基于丙烯的聚合物的基底。

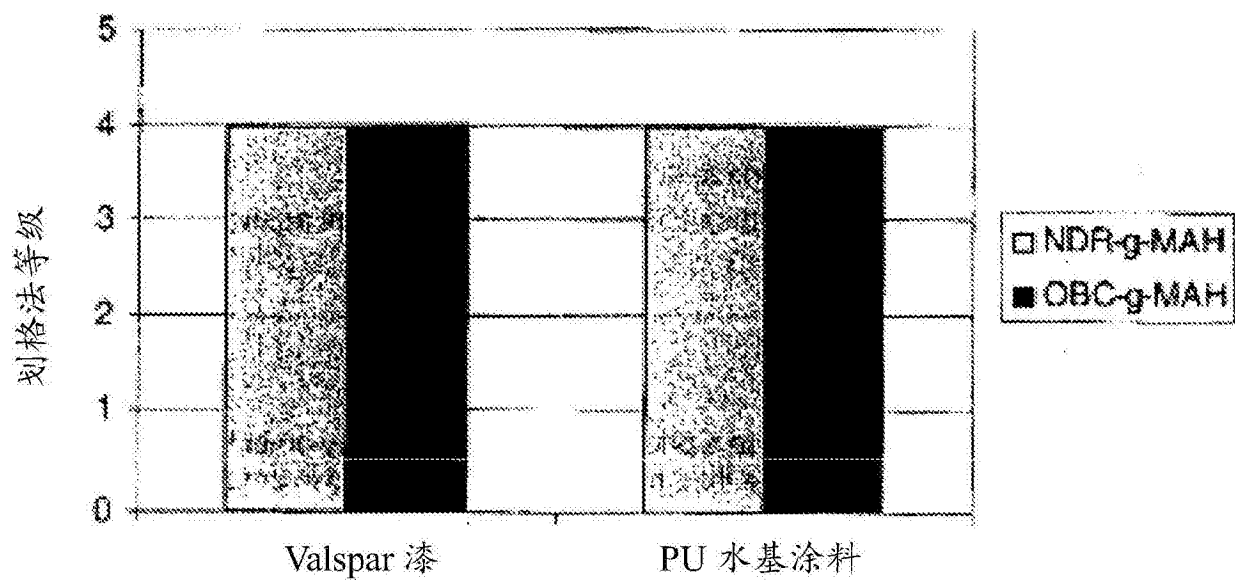


图1本发明实施例和对比例的漆粘附率等级