



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105916954 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201480068902.7

(22)申请日 2014.12.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105916954 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(30)优先权数据
61/920936 2013.12.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/072208 2014.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/100349 EN 2015.07.02

(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 K·R·布朗 S·雅尔瓦
C·里皮山

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 吴培善 王国祥

(51)Int.Cl.
C09J 151/06(2006.01)

(56)对比文件
US 4207220 A,1980.06.10,实施例,说明书
第2栏.

US 4207220 A,1980.06.10,实施例,说明书
第2栏.

W0 2013185340 A1,2013.12.19,说明书.

审查员 刘枫

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

含有改性的乙烯类聚合物和相容增粘剂的
粘合剂组合物

(57)摘要

本发明提供包含以下组分的组合物:A)具有
以下特性的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -
烯烃互聚物:i)小于或等于50,000cP的熔融粘度
(177 $^{\circ}$ C),ii)0.855g/cc至0.900g/cc的密度;B)
选自以下各项的增粘剂:a)浊点(DACP)温度大于
或等于20 $^{\circ}$ C的烃增粘剂,b)酸值小于25的松香酯
增粘剂,c)萜烯增粘剂,或d)其组合。

1. 一种组合物,其包含以下组分:
 - A) 40wt%的马来酸酐接枝的乙烯/ α -烯烃共聚物,其具有以下性质:
 - i) 小于或等于13,000cP的在177°C的熔融粘度,
 - ii) 0.878g/cc的密度;
 - iii) 2.7的分子量分布
 - B) 34.8wt%的增粘剂,其中所述增粘剂为部分氢化的树胶松香,其软化点为86°C,酸值小于25,浊点(DACP)温度小于-20°C,浊点(MMAP)温度小于-20°C,以及浊点降低为51°C;
 - C) 25wt%的蜡;
 - D) 0.2wt%的抗氧化剂;其中所述重量百分数以组合物的总重量计;
其中当所述组合物粘附至涂有蜡的衬底时,所述组合物显示出在-17°C的平均纤维撕裂百分比为100%。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述增粘剂包含C9环或酯基。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中当所述组合物粘附至涂有链烷烃蜡的衬底时,所述组合物显示出在室温的平均纤维撕裂百分比为100%。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中当所述组合物粘附至未经涂布的卡纸板衬底时,所述组合物显示出在-17°C的平均纤维撕裂百分比为100%。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中当所述组合物粘附至聚丙烯涂布衬底时,所述组合物显示出在-17°C的平均纤维撕裂百分比为100%。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其中当所述组合物粘附至涂有链烷烃蜡的聚丙烯衬底时,所述组合物显示出在室温的平均纤维撕裂百分比为100%。
7. 根据权利要求1所述的组合物,其中当所述组合物粘附至聚丙烯酸酯衬底时,所述组合物显示出在室温的平均纤维撕裂百分比为99.6%。
8. 一种制品,其包含根据前述权利要求中任一项所述的组合物。
9. 根据权利要求8所述的制品,其进一步包含衬底。
10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述衬底选自以下各项组成的群组:经涂布衬底、再生纸和其组合。
11. 根据权利要求9或权利要求10所述的制品,其中所述衬底选自以下各项组成的群组:蜡涂布牛皮纸或纸箱、聚乙烯涂布牛皮纸或纸箱、BOPP膜层合牛皮纸或纸箱、聚丙烯(PP)膜层合牛皮纸或纸箱、PET膜层合牛皮纸或纸箱、粘土涂布牛皮纸或纸箱、清漆涂布牛皮纸或纸箱和其组合。

含有改性的乙烯类聚合物和相容增粘剂的粘合剂组合物

[0001] 相关申请参考

[0002] 本申请要求2013年12月26日提交的美国临时申请第61/920,936号的权益。

背景技术

[0003] 由于基于聚烯烃的粘合剂良好性能、可加工性以及在一些情况下成本效益,基于聚烯烃的粘合剂在过去十年中经历了相当大的发展。粘合剂调配物描述于以下参考文献: W02007/146875、US7645829、US7223814B2、US6858667B1、US5763516A、US5458982A、US5441999A、JP04991710B2 (摘要)、JP3046514B (摘要)、JP2052668B (摘要)、JP1029830B (摘要)、JP2008069295A (摘要)、JP61181882A (摘要) 和JP55066981A (摘要)。然而,仍需要具有对“难以粘结”衬底”改善的粘附性的新型粘合剂组合物。这些需要已经通过以下发明得到满足。

发明内容

[0004] 本发明提供包含以下组分的组合物:

[0005] A) 具有以下特性的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物:

[0006] i) 小于或等于50,000cP的熔融粘度(177°C),

[0007] ii) 0.855g/cc至0.900g/cc的密度;

[0008] B) 选自以下各项的增粘剂:

[0009] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20°C的烃增粘剂,

[0010] b) 酸值小于25的松香酯增粘剂,

[0011] c) 萜烯增粘剂,或

[0012] d) 其组合。

附图说明

[0013] 图1描绘了用于测定粘合剂组合物浊点的装置。

[0014] 图2描绘了含有AFFINITY GA 1900和STAYBELITE 10E的组合物的透射率对温度。

[0015] 图3描绘了含有AFFINITY GA 1900和STAYBELITE 10E的组合物的透射率的导数对温度。

具体实施方式

[0016] 如上文所论述,本发明提供包含以下组分的组合物:

[0017] A) 具有以下特性的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物:

[0018] i) 小于或等于50,000cP的熔融粘度(177°C),

[0019] ii) 0.855g/cc至0.900g/cc的密度;

[0020] B) 选自以下各项的增粘剂:

[0021] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20°C的烃增粘剂,

- [0022] b) 酸值(即,中和1.0g酸所需的KOH的mg数)小于25的松香酯增粘剂,
- [0023] c) 萘烯增粘剂,或
- [0024] d) 其组合。
- [0025] 本发明组合可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。
- [0026] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0027] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20℃的烃增粘剂,
- [0028] b) 酸值小于25的松香酯增粘剂,或
- [0029] c) 萘烯增粘剂。
- [0030] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0031] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20℃的烃增粘剂,
- [0032] b) 酸值小于25的松香酯增粘剂,或
- [0033] d) 其组合。
- [0034] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0035] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20℃的烃增粘剂,或
- [0036] b) 酸值小于25的松香酯增粘剂。
- [0037] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0038] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20℃的烃增粘剂,
- [0039] c) 萘烯增粘剂,或
- [0040] d) 其组合。
- [0041] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0042] a) 浊点(DACP)温度大于或等于20℃的烃增粘剂,或
- [0043] c) 萘烯增粘剂。
- [0044] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0045] b) 酸值小于25的松香酯增粘剂,
- [0046] c) 萘烯增粘剂,或
- [0047] d) 其组合。
- [0048] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:
- [0049] b) 酸值小于25的松香酯增粘剂,或
- [0050] c) 萘烯增粘剂。
- [0051] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:a) 浊点(DACP)温度大于或等于20℃的烃增粘剂。
- [0052] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:b) 酸值小于25的松香酯增粘剂。
- [0053] 在一个实施例中,增粘剂选自以下:c) 萘烯增粘剂。
- [0054] 在一个实施例中,增粘剂的浊点(DACP)温度大于或等于25℃,进一步大于或等于30℃。
- [0055] 在一个实施例中,增粘剂的浊点(DACP)温度为20℃至110℃。
- [0056] 在一个实施例中,增粘剂的浊点(MMAP)温度大于或等于60℃,进一步大于或等于62℃。
- [0057] 在一个实施例中,增粘剂的浊点(MMAP)温度为60℃至110℃。

[0058] 在一个实施例中,增粘剂包含C9环或酯基。

[0059] 增粘剂包括购自伊士曼化学公司(Eastman Chemicals)的那些合适的增粘剂,包括但不限于PICCOTAC 8595、PICCOTAC 8090E、REGALITE R1090、STAYBELITE ESTER10E和EASTOTAC 115R。

[0060] 增粘剂(组分B)可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0061] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。优选的 α -烯烃包括但不限于C3-C20 α -烯烃,并且优选C3-C10 α -烯烃。更优选的 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯,并且更优选包括丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0062] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物在350°F(177°C)下熔融粘度小于或等于40,000cP,进一步小于或等于30,000cP,进一步小于或等于20,000cP,并且进一步小于或等于15,000cP。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0063] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物在350°F(177°C)下熔融粘度大于或等于2,000cP,进一步大于或等于3,000cP,进一步大于或等于4,000cP,并且进一步大于或等于5,000cP。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0064] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物在350°F(177°C)下熔融粘度为2,000cP至50,000cP,进一步为3,000cP至40,000cP,进一步为4,000cP至30,000cP,并且在350°F(177°C)下熔融粘度进一步为5,000cP至20,000cP。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0065] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的分子量分布(M_w/M_n)小于或等于4.0,进一步小于或等于3.5,进一步小于或等于3.0。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0066] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的分子量分布(M_w/M_n)大于或等于1.8,进一步大于或等于2.2,并且进一步大于或等于2.5。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0067] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的重均分子量(M_w)小于或等于50,000克/摩尔,进一步小于或等于40,000克/摩尔,进一步小于或等于30,000克/摩尔。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0068] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的重均分子量(M_w)大于或等于2,000克/摩尔,进一步大于或等于5,000克/摩尔,进一步大于或等于10,000克/摩尔。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸

酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0069] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的数均分子量(Mn)小于或等于20,000克/摩尔,进一步小于或等于15,000克/摩尔,进一步小于或等于10,000克/摩尔。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0070] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的数均分子量(Mn)大于或等于2,000克/摩尔,进一步大于或等于5,000克/摩尔,进一步大于或等于7,000克/摩尔。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0071] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的熔融指数(I2),或计算熔融指数(I2)大于或等于300g/10min,进一步大于或等于400g/10min,并且更进一步大于或等于500g/10min。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0072] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的熔融指数(I2),或计算熔融指数(I2)小于或等于1500g/10min,进一步小于或等于1200g/10min,并且更进一步小于或等于1000g/10min。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0073] 在一个实施例中,以聚合物的重量计,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物包含大于或等于0.5重量%,进一步大于或等于0.7重量%,进一步大于或等于0.8重量%,进一步大于或等于0.9重量%,并且进一步大于或等于1.0重量%的酸酐和/或羧酸官能团。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0074] 在一个实施例中,以聚合物的重量计,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物包含0.9重量%至1.5重量%,进一步0.9重量%至1.4重量%,进一步0.9重量%至1.3重量%的酸酐和/或羧酸官能团。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0075] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的%结晶度小于或等于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%,并且进一步小于或等于20%,其如通过DSC测定。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0076] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的%结晶度大于或等于2%,进一步大于或等于5%,并且进一步大于或等于10%,其如通过DSC测定。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0077] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的密度

大于或等于0.850g/cc,进一步大于或等于0.855g/cc,并且进一步大于或等于0.860g/cc。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0078] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的密度小于或等于0.900g/cc,进一步小于或等于0.895g/cc,并且进一步小于或等于0.890g/cc。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0079] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的密度为0.855g/cm³至0.900g/cm³,进一步为0.860g/cm³至0.895g/cm³,并且进一步为0.865g/cm³至0.890g/cm³。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0080] 在一个实施例中,组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的密度为0.860g/cm³至0.890g/cm³,进一步为0.865g/cm³至0.885g/cm³,并且进一步为0.870g/cm³至0.880g/cm³。在另一实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物为经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0081] 合适的官能化共聚物包括MAH-接枝共聚物(例如可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的AFFINITY GA 1000R聚烯烃塑性体)

[0082] 在一个实施例中,以组合物的重量计,组合物包含20重量%至60重量%,并且进一步30重量%至50重量%的组分A。

[0083] 在一个实施例中,以组合物的重量计,组合物包含20重量%至50重量%,并且进一步30重量%至40重量%的组分B。

[0084] 在一个实施例中,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物(组分A)或共聚物由乙烯/ α -烯烃互聚物(基础聚合物)或共聚物(基础聚合物)形成。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0085] 经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物(组分A)可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0086] 经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃共聚物(组分A)可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0087] 在一个实施例中,组合物进一步包含组分C) 乙烯/ α -烯烃互聚物,并且进一步包含乙烯/ α -烯烃共聚物。优选的 α -烯烃包括但不限于C3-C20 α -烯烃,并且优选C3-C10 α -烯烃。更优选的 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯,并且更优选包括丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0088] 在一个实施例中,组合物包含10重量%至60重量%,并且进一步10重量%至40重量%,并且进一步10重量%至30重量%的蜡。

[0089] 蜡包括但不限于链烷烃蜡、微晶蜡、高密度低分子量聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、热降解蜡、副产物聚乙烯蜡、Fischer-Tropsch蜡、氧化Fischer-Tropsch蜡和官能化蜡,如羟基硬脂酰胺蜡和脂肪酰胺蜡。本领域中通常使用术语“合成高熔点蜡”来包括高密度低分子量聚乙烯蜡、副产物聚乙烯蜡和Fischer-Tropsch蜡。其它蜡也包括美国专利第6,335,410号、第6,054,544号和第6,723,810号中描述的那些;所述专利全部以引用的方式并入本文中。优

选的蜡包括但不限于SASOL蜡(例如来自沙索蜡公司(Sasol Wax Company)的SASOLWAX H1),和Fischer-Tropsch蜡。

[0090] 在一个实施例中,组合物在177°C下熔融粘度为500cP至10000cP,进一步为600cP至7000cP,并且进一步为700cP至5000cP。

[0091] 本发明组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0092] 组分A的经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0093] 组分B的增粘剂可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0094] 本发明也提供一种包含如本文所述的本发明组合物的制品。

[0095] 在一个实施例中,制品进一步包含衬底。在另一实施例中,衬底选自由以下各项组成的群组:涂布衬底、再生纸及其组合。

[0096] 在一个实施例中,衬底选自由以下各项组成的群组:蜡涂布牛皮纸或纸箱、聚乙烯涂布牛皮纸或纸箱、BOPP膜层合牛皮纸或纸箱、聚丙烯(PP)膜层合牛皮纸或纸箱、PET膜层合牛皮纸或纸箱、粘土涂布牛皮纸或纸箱、假漆涂布牛皮纸或纸箱及其组合。

[0097] 本发明的制品可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0098] 乙烯/ α -烯烃互聚物(用于组分A的基础聚合物)

[0099] 在一个实施例中,用于形成经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物的基础聚合物为乙烯/ α -烯烃互聚物。

[0100] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。优选的 α -烯烃包括但不限于C3-C20 α -烯烃,并且进一步C3-C10 α -烯烃。更优选的 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯以及1-辛烯,并且更进一步包括丙烯、1-丁烯、1-己烯以及1-辛烯。

[0101] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物在350°F(177°C)下熔融粘度小于或等于50,000cP,进一步小于或等于40,000cP,并且进一步小于或等于30,000cP。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0102] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物在350°F(177°C)下熔融粘度大于或等于2,000cP,进一步大于或等于4,000cP,更进一步大于或等于5,000cP。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0103] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物在350°F(177°C)下熔融粘度为2,000cP至20,000cP,进一步为4,000cP至16,000cP,并且进一步为5,000cP至10,000cP。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0104] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物的分子量分布(Mw/Mn)小于或等于5.0,并且进一步小于或等于4.0,且更进一步小于或等于3.0。进一步乙烯/ α -烯烃互聚物分子量分布为1.1至3.5,并且进一步为1.1至3.0,且更进一步为1.1至2.5。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0105] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物的熔融指数(I2或MI)或计算熔融指数(I2)大于或等于500g/10min,进一步大于或等于800g/10min,并且更进一步大于或等于1000g/10min。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0106] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃互聚物的%结晶度小于或等于40%,进一步小于或

等于30%，并且更进一步小于或等于20%，其如通过DSC测定。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃在上文论述。

[0107] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的%结晶度大于或等于2%，进一步大于或等于5%，并且更进一步大于或等于10%，其如通过DSC测定。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0108] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的%结晶度为2%至30%，进一步为5%至25%，并且更进一步为10%至20%，其如通过DSC测定。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0109] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的%结晶度为10%至27%，进一步为15%至25%，并且更进一步为18%到23%，如通过DSC测定。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0110] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的密度大于或等于0.855g/cc，进一步大于或等于0.860g/cc，更进一步大于或等于0.865g/cc。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0111] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的密度小于或等于0.900g/cc，进一步小于或等于0.895g/cc，更进一步小于或等于0.890g/cc。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0112] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的密度为0.855g/cm³至0.900g/cm³，并且进一步为0.860g/cm³至0.895g/cm³，并且更进一步为0.865g/cm³至0.890g/cm³。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0113] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物的密度为0.860g/cm³至0.890g/cm³，并且进一步为0.865g/cm³至0.885g/cm³，并且更进一步为0.870g/cm³至0.880g/cm³。在另一实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为乙烯/ α -烯烃共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0114] 乙烯/ α -烯烃共聚物的一些实例包括可购自陶氏化学公司的合适的AFFINITY GA聚烯烃塑性体和来自科莱恩(Clariant)的合适的LICOENE性能聚合物。适合于本发明的乙烯/ α -烯烃聚合物的其它实例包括描述于美国专利第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，所述专利各自以全文引用的方式并入本文中。

[0115] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为均匀支化的线性互聚物，并且进一步为共聚物，或均匀支化的基本线性互聚物，并且进一步为共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0116] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为均匀支化的线性互聚物，并且进一步为共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0117] 在一个实施例中，乙烯/ α -烯烃互聚物为均匀支化的基本线性互聚物，并且进一步为共聚物。合适的 α -烯烃的实例在上文论述。

[0118] 术语“均匀”和“均匀支化”用于指乙烯/ α -烯烃互聚物，其中 α -烯烃共聚单体随机分布在给定聚合物分子内，并且所有聚合物分子具有相同或基本相同的共聚单体对乙烯的比率。

[0119] 均匀支化线性乙烯互聚物为乙烯聚合物，其不具有长链支化(或不具有可测量量的长链支化)，但具有衍生自聚合到互聚物中的共聚单体的短链分支，并且其均匀分布在相

同聚合物链内以及不同聚合物链之间。这些乙烯/ α -烯烃互聚物具有线性聚合物主链、无可测量的长链支化和窄分子量分布。这类聚合物例如由Elston在美国专利第3,645,992号中所公开,并且如所显示,已经在以下各项中研发出了使用双-茂金属催化剂生产此类聚合物的后续方法:例如EP 0 129 368;EP 0 260 999;美国专利第4,701,432号;美国专利第4,937,301号;美国专利第4,935,397号;美国专利第5,055,438号;以及W090/07526;各自以引用的方式并入本文中。如所论述,均匀支化的线性乙烯互聚物不具有长链支化,对于线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物来说情况也是如此。均匀支化的线性乙烯/ α -烯烃互聚物的商业实例包括来自三井化学公司(Mitsui Chemical Company)的TAFMER聚合物以及来自埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Company)的EXACT和EXCEED聚合物。

[0120] 均匀支化的基本线性乙烯/ α -烯烃互聚物描述于美国专利第5,272,236号;第5,278,272号;第6,054,544号;第6,335,410号和第6,723,810号中;各自以引用的方式并入本文中。基本线性乙烯/ α -烯烃互聚物具有长链支化。长链分支具有与聚合物主链相同的共聚单体分布,并且可具有与聚合物主链的长度约相同的长度。“基本线性”通常指被平均“每1000个碳0.01个长链分支”至“每1000个碳3个长链分支”取代的聚合物。长链分支的长度长于通过将一个共聚单体并入聚合物主链中而形成的短链分支的碳长度。

[0121] 一些聚合物可被每1000个总碳0.01个长链分支至每1000个总碳3个长链分支,进一步每1000个总碳0.01个长链分支至每1000个总碳2个长链分支,并且进一步每1000个总碳0.01个长链分支至每1000个总碳1个长链分支取代。

[0122] 基本线性乙烯/ α -烯烃互聚物形成一类独特的均匀支化乙烯聚合物。其基本不同于如上文所论述的该类众所周知的常规均匀支化线性乙烯/ α -烯烃互聚物,并且此外,其与常规的非均相“齐格勒-纳塔催化剂聚合(Ziegler-Natta catalyst polymerized)”线性乙烯聚合物(例如,使用例如Anderson等人的美国专利4,076,698中公开的技术制造的超低密度聚乙烯(ULDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)或高密度聚乙烯(HDPE))不属于同一类;其与高压力的自由基引发的高度支化聚乙烯(如例如低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物以及乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物)也不属于同一类别。

[0123] 可用于本发明的均匀支化的基本线性乙烯/ α -烯烃互聚物具有优异的可加工性,虽然其具有相对窄的分子量分布。出人意料的是,基本线性乙烯互聚物的熔体流动比(I10/I2)(根据ASTM D 1238)可广泛变化,并且基本上与分子量分布(Mw/Mn或MWD)无关。这种出人意料特性与常规的均匀支化线性乙烯互聚物(如由例如Elstin在U.S.3,645992中描述)和非均相支化的常规“齐格勒-纳塔聚合”线性聚乙烯互聚物(如由例如Anderson等人在U.S.4,076,698中描述)相反。不同于基本线性乙烯互聚物,线性乙烯互聚物(无论均匀支化或非均相支化)具有流变学特性,因此随着分子量分布增大,I10/I2值也增大。

[0124] 可通过使用 ^{13}C 核磁共振(NMR)光谱法测定长链支化,并且可使用Randall(高分子化学物理综述(Rev.Macromol.Chem.Phys.),C29(2&3),1989,第285-297页)的方法对其定量,所述文献的公开内容以引用的方式并入本文中。其它两种方法为与低角度激光散射检测器联合的凝胶渗透色谱法(GPCLALLS),以及与差示粘度计检测器联合的凝胶渗透色谱法(GPC-DV)。这些用于长链支化检测的技术的使用和基础理论已经在文献中得到充分证实。参见,例如Zimm,B.H.和Stockmayer,W.H.,化学物理学杂志(J.Chem.Phys.),17,1301

(1949)和Rudin,A.,《聚合物表征的现代方法(Modern Methods of Polymer Characterization)》,约翰·威利父子公司(John Wiley&Sons),纽约(New York)(1991)第103-112页。

[0125] 相比于“基本线性乙烯聚合物”,“线性乙烯聚合物”意指不具有可测量或明显的长链分支的聚合物,即,聚合物被每1000个碳平均小于0.01个链分支取代。

[0126] 乙烯/ α -烯烃互聚物可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0127] 乙烯/ α -烯烃共聚物可包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0128] 添加剂和应用

[0129] 本发明组合物可包含一种或多种添加剂。添加剂包括但不限于稳定剂、抗静电剂、色素和染料、成核剂、填料、滑爽剂、阻燃剂、塑化剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、烟尘抑制剂、粘度控制剂和防结块剂。本发明组合物也可含有一种或多种热塑性聚合物。通常,本发明中使用的聚合物和树脂用一种或多种稳定剂,例如抗氧化剂,如现由巴斯夫(BASF)供应的IRGANOX 1010、IRGANOX 1076和IRGAFOS 168处理。聚合物通常在挤出或其它熔融方法之前用一种或多种稳定剂处理。

[0130] 本发明组合物可进一步包含油。油通常用于降低粘合剂的粘度。当采用时,以粘合剂调配物的重量计,油将通常以小于50重量%,优选小于40重量%并且更优选小于35重量%的量存在。示例性类别的油包括但不限于白矿油(如购自威科(Witco)的KAYDOL油),和SHELLFLEX 371环烷油(购自壳牌石油公司(Shell Oil Company))和CAL SOL5550(购自卡柳梅特润滑剂(Calumet Lubricants)的环烷油)。在一个实施例中,以组合物的重量计,组合物包含2重量%至50重量%,进一步5重量%至40重量%,进一步10重量%至30重量%的油。

[0131] 本发明组合物可通过标准熔融掺混程序制备。具体而言,经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物(例如马来酸酐-接枝互聚物)或含有相同增粘剂和其它组分的掺混物可熔融掺混,直到获得均匀混合物。在不降解粘合剂组分的情况下产生均匀掺混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。粘合剂可以如球粒、枕垫、拙克力(chiclet)、拖曳物或任何其它所需构型形式提供。

[0132] 本发明组合物也可用于多种应用,包括但不限于外壳和纸箱密封、汽车、图形艺术、非编织品、面板组合件、高性能胶带、接触热熔粘合剂、纸板涂层、墨水、个人护理和化妆产品、密封剂、色母料和添加剂浓缩物、地毯胶带粘合剂、木工用粘合剂和型材包覆粘合剂。

[0133] 定义

[0134] 除非相反说明,否则所有测试方法都是截至本公开申请日的现用方法。

[0135] 如本文所用,术语“组合物”包括包含组合物的材料的混合物以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0136] 如本文所用,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,理解为痕量杂质可并入聚合物结构中)和如下文所定义的术语互聚物。痕量杂质(例如催化剂残余物)可并入到聚合物中和/或聚合物内。

[0137] 如本文所用,术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型的单体而制备的聚合物。因此,通用术语互聚物包括共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由两种以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0138] 如本文所用,术语“烯烃类聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数量的烯烃单体(例如乙烯或丙烯)(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0139] 如本文所用,术语“丙烯类聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0140] 如本文所用,术语“乙烯类聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数量的乙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0141] 如本文所用,术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的乙烯单体(以互聚物的重量计)和至少一种 α -烯烃的互聚物。

[0142] 如本文所用,术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0143] 如本文所用,术语“经酸酐和/或羧酸官能化的乙烯/ α -烯烃互聚物(或共聚物)”是指包含共价键结至互聚物(或共聚物)的酸酐基团和/或羧酸基团的乙烯/ α -烯烃互聚物(或共聚物)。在一个实施例中,酸酐基团和/或羧酸基团接枝到互聚物(或共聚物)上。

[0144] 术语“包含”、“包括”、“具有”和其衍生词并不意欲排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论所述组分、步骤或程序是否具体地公开。为了避免任何疑问,除非相反说明,否则通过使用术语“包含”所要求的所有组合物都可包括任何额外添加剂、佐剂或化合物,无论聚合或以其它方式。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何随后叙述的范围中排除任何其它组分、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。

[0145] 测试方法

[0146] 熔融粘度

[0147] 根据ASTM D 3236 (350°F),使用布氏数字粘度计(Brookfield Digital Viscometer)(型号DV-III,版本3)和抛弃式铝样品腔室测量熔融粘度。一般来说,所用转子为SC-31热熔转子,适合于测量在10厘泊至100,000厘泊范围内的粘度。将样品倒入腔室中,然后将腔室插入布氏加热器(Brookfield Thermosel)中,并且将其锁定到位。样品腔室底部具有配适布氏加热器底部的槽口,以确保当转子插入和自旋时不使腔室转动。将样品(约8-10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,并且使转子浸没到样品腔室中。持续降低,直到粘度计上的支架对准加热器。开启粘度计,并且将其设定成在特定剪切率下运作,所述剪切率导致以粘度计的每分钟转数输出计,在40%到60%的总转矩能力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。

[0148] 熔融指数

[0149] 根据ASTM D-1238,在190°C/2.16kg条件下测量乙烯类聚合物的熔融指数(I₂,或MI)。对于高I₂聚合物(I₂大于或等于200克/摩尔),优选由布氏粘度计算熔融指数,如美国专利第6,335,410号;第6,054,544号;第6,723,810号中所述。I₂(190°C/2.16kg) = 3.6126 [10^{(log η - 6.6928) / -1.1363}] - 9.3185,其中 η = 熔融粘度,以cP计,在350°F下。

[0150] %纤维撕裂

[0151] 在三个不同温度下:室温、-17°C和60°C,在普通卡纸板和难以粘结衬底上,评估每个粘合剂样品的纤维撕裂百分比。记录不同衬底上的纤维撕裂结果。将粘合剂加热到350

°F/177°C,且涂覆于切割成“1in×3in(25mm×76mm)”矩形薄片的衬底上。将待测试的粘合剂,纵向运行,涂覆为约“5mm/0.2in”宽条带且用抹刀或热熔性涂覆器向下拉动。然后,第二条带在两秒内涂覆且在适中手动压力下保持五秒以层合。

[0152] 粘结构在室温和54%RH下调节24小时,且然后相应的粘结构在室温、-17°C或60°C的测试温度下拉开。每一粘结构在调节时段结束之后立即进行测试。粘结构通过在一个边角下插入抹刀的刀片以使边角折叠而撕开。然后将粘结构放置于水平表面上,经折叠的边角侧面朝上。在层合物与加热或冷却源保持尽可能接近以维持调节温度的情况下,以相对于每一薄片的纵向轴的大致45到90度角尽可能快速地手动牵拉经折叠边角以撕裂粘合剂粘结构。以25%增量;即,0%、25%、50%、75%和100%估计撕裂纤维的%(纤维撕裂或FT)。除非另外说明,否则FT测试通常在五个复制样品上重复,且记录这五次运行的平均值。

[0153] 凝胶渗透色谱法

[0154] 用色谱系统测定乙烯类聚合物的平均分子量和分子量分布,所述色谱系统由聚合物实验室(Polymer Laboratories)型号PL-210或聚合物实验室型号PL-220组成。对于乙烯类聚合物,在140°C下操作柱和传送带隔室。柱为三个聚合物实验室10-微米混合-B柱。溶剂为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的丁基化羟基甲苯(BHT)”。通过在160°C下轻微搅拌两小时制备样品。注射体积为“100微升”,且流动速率为1.0毫升/分钟。用购自聚合物实验室(UK)的窄分子量分布的聚苯乙烯标准物执行GPC柱组的校准。使用以下方程式(如Williams和Ward,聚合物科学杂志(J.Polym.Sci.),聚合物快报(Polym.Let.),6,621(1968)中所描述),将聚苯乙烯标准峰值分子量转换为聚乙烯分子量:

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

[0156] 其中M为分子量,A的值为0.4315并且B等于1.0。

[0157] 使用VISCOTEK TriSEC软件3.0版本执行聚乙烯当量分子量计算。根据ASTM D6474.9714-1,可使用马克-霍温克比率(Mark-Houwink ratio)测定聚丙烯类聚合物的分子量,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 $\log K=-3.721$ 。对于聚丙烯类样品,在160°C下操作柱和传送带隔室。

[0158] 差示扫描热量测定

[0159] 差示扫描量热法(DSC)用于测量聚乙烯(PE)类样品和聚丙烯(PP)类样品中的结晶度。称取约五毫克到八毫克样品并且将其放置于DSC盘中。将盖子在盘上卷边以确保封闭的氛围。将样品盘放置于DSC单元中,并且然后对于PE以约10°C/min的速率加热到180°C的温度(对于PP加热到230°C)。将样品保持在该温度下三分钟。然后,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)。通过将由第二加热曲线测定的熔化热(H_f)除以PE的292J/g的理论熔化热(对于PP,165J/g)并使该量乘以100来计算%结晶度(例如对于PE,%结晶度= $(H_f/292\text{J/g}) \times 100$;并且对于PP,%结晶度= $(H_f/165\text{J/g}) \times 100$)。

[0160] 除非另外说明,否则由获自DSC的第二加热曲线测定每种聚合物的熔点(T_m),如上文所述。从第一冷却曲线测量结晶温度(T_c)。

[0161] 密度

[0162] 根据ASTM D 1928制备用于密度测量的样品。聚合物样品在190°C和30,000psi

(207MPa)下按压三分钟,并且然后在21℃和207MPa下按压一分钟。使用ASTM D792方法B,在按压样品后的一小时内进行测量。

[0163] 傅立叶变换红外光谱法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)分析-马来酸酐含量

[0164] 马来酸酐浓度是通过马来酸酐在波数 1791cm^{-1} 处的峰高对聚合物参考峰(在聚乙烯情况下,是在波数 2019cm^{-1} 处)的比率来测定。通过将该比率乘以适当的校准常数来计算马来酸酐含量。用于马来酸接枝聚烯烃(参考聚乙烯峰)的方程式具有如方程式1中所示的以下形式。

[0165] $\text{MAH}(\text{wt}\%) = A * \{ [1791\text{cm}^{-1}\text{处的FTIR峰面积}] / [2019\text{cm}^{-1}\text{处的FTIR峰面积}] + B * [1712\text{cm}^{-1}\text{处的FTIR峰面积}] / [2019\text{cm}^{-1}\text{处的FTIR峰面积}] \}$ (方程式1)

[0166] 可使用 ^{13}C NMR标准来确定校准常数A。取决于仪器和聚合物,实际校准常数可略微不同。 1712cm^{-1} 波数处的第二组分说明存在马来酸,其对于新鲜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,仅仅几天就可发生显著的水解。所述酸在 1712cm^{-1} 波数处具有不同的峰。方程式1中的常数B为用于酸酐与酸基团之间的消光系数差异的校正值。

[0167] 样品制备程序始于按压,在热压机中,在 150°C - 180°C 下,在两个保护膜之间按压一小时,厚度通常为0.05毫米至0.15毫米。MYLAR和TEFLON为保护样品不受压板破坏的合适的保护膜。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)下维持约五分钟。使样品冷却到室温,放置于适当样品架中,并且然后在FTIR中扫描。应在每个样品扫描之前或按需要运行背景扫描。测试的精确度良好,固有可变性小于 $\pm 5\%$ 。样品应与干燥剂一起储存以防止过度水解。已测量到产物中的水分含量高达0.1重量%。然而,酸酐向酸的转化在一定温度下是可逆的,但可耗费一周来完全转化。逆转最好在真空烘箱中在 150°C 下执行;需要良好的真空(接近30英寸Hg)。如果真空度不太够,那么样品倾向于氧化,在约 1740cm^{-1} 产生红外峰,其将致使接枝度值过低。马来酸酐和马来酸分别由约 1791cm^{-1} 和 1712cm^{-1} 处的峰表示。

[0168] 粘合剂组合物的浊点测量

[0169] 图1示出在该实验中使用的用于测量聚合物溶液的浊度的浊度分级分析仪(TFA)。浊度分级分析仪由激光二极管(630nm, 4.5mW)、强度检测器(Si光电二极管)以及能够控制加热和冷却的铝单元架组成。还包括 45° 参考检测器以监测源强度的任何变化。该仪器监测溶液的浊度随温度的变化。在恒定搅拌下,检测器的激励电压测量穿过上述溶液和单元块的激光。

[0170] 对于这些浊点实验,通过量25g的增粘剂和25g的聚合物到粘合剂混合罐中来制备浊点调配物。然后将罐在烘箱中在 200°C 下预加热30-45分钟,且然后在 200°C 下在罐混合装置中混合45分钟。

[0171] 用于浊点测定的样品放置到TFA单元块中,并且在 160°C 下稳定30分钟,且然后以约 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却到 30°C 。在冷却期间,经由来自美国国家仪器公司(National Instruments)的LABView软件记录检测器对穿过测量小瓶的中心的激光的响应。一旦完成,数据的还原如下:

[0172] 1) 通过测量的初始电压(即,当样品完全溶解于溶液中时,激光的100%透射率)归

一化检测器响应特性曲线。考虑激光源强度的任何波动,检测器响应为透射电压和参考检测器电压的比率。

[0173] 2) 该归一化曲线认为是浊度曲线。检测器响应的降低表示聚合物溶液浊度的增大。参考方程式1。

$$[0174] \quad \text{浊度 (温度)} = \frac{\text{初始电压} - \text{测量电压}}{\text{初始电压}} \quad \text{方程式 1。}$$

[0175] 3) 之后,向浊度数据应用Savitzky-Golay平滑算法[Press WH.,Teukolosky SA, Vetterling WA,Flannery BP.《C++数值算法科学计算的艺术(Numerical Recipes in C++ The Art of Scientific Computing)》第2版,纽约:剑桥大学出版社,2002(第655-656页)]以平滑浊度数据并计算一阶导数。

[0176] 4) 然后将数据绘制为浊度对温度或绘制为导数(d浊度/d温度)对温度。

[0177] 5) 浊点记录为导数(d浊度/d温度)对温度的最高值(峰值)。

[0178] 参见Li Pi Shan,C.;deGroot,W.A.;Hazlitt,L.G.;Gillespie,D.;聚合物,46, 11755-11767 (2005);其以引用的方式并入本文中。

[0179] 浊点的测量-增粘剂的DACP

[0180] 可使用修改的ASTM D-611-82程序测定DACP(二-丙酮醇浊点(Di-Acetone Alcohol Cloud Point))。对于该方法,标准测试程序中使用的溶剂混合物被以1:1体积的二甲苯和二-丙酮醇掺混物取代。该程序使用比率为1/1/1(5g/5mL/5mL)的树脂/二甲苯/二-丙酮醇,并且通过将三种组分的加热的透明掺混物冷却直到刚好发生完全浑浊来测定浊点。也参见EP0802251B1。

[0181] 浊点的测量-增粘剂的MMAp

[0182] 可使用修改的ASTM D-611-82程序测定MMAp(混合甲基环己烷浊点(Mixed Methylcyclohexane Cloud point))。甲基环己烷取代标准测试程序使用的庚烷。该程序使用比率为1/2/1(5g/10mL/5mL)的树脂/苯胺/甲基环己烷,并且通过将三种组分的加热的透明掺混物冷却直到刚好发生完全浑浊来测定浊点。也参见EP0802251B1。

[0183] 酸值

[0184] 酸值可通过用于石油产品酸值的ASTM D664-11a-标准测试方法通过电位滴定来测定。通过使用KOH中和进行电位滴定,并且记录为中和一克酸所需的KOH的mg数。

[0185] 本发明的聚合物、组合物和方法以及其用途由以下实例更充分地描述。以下实例是为了说明本发明的目的而提供,并且不应理解为限制本发明的范围。

[0186] 实验

[0187] 本研究中使用的聚合物在表1中列出。增粘剂示于以下表2中。

[0188] 表1:实验粘合剂(HMA)调配物中使用的聚合物

| 聚合物 | 在 190°C 下计算的 I2* (g/10min) | 在 177°C 下的熔融粘度 (cP) | 密度 (g/cm ³) | Mw ^a (g/mol) | Mn ^a (g/mol) | Mw/Mn ^a |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| AFFINITY GA 1900 ^b | 1000 | 8200 | 0.870 | 20000 | 9523 | 2.1 |
| AFFINITY GA 1000R ^b | 660 | 13000 | 0.878 | 26127 | 8585 | 2.7 |

[0189]

[0190] a) GPC结果。b) 可购自陶氏化学公司。AFFINITY GA1900为乙烯/辛烯共聚物。AFFINITY GA1000R为MAH-g-乙烯/辛烯共聚物。

[0191] *可由以下方程式(参见美国专利6,335,410)计算熔融指数: $I_2(190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}) = 3.6126[10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}] - 9.3185$, 其中 η =熔融粘度,以cP计,在350°F (177°C)下。

[0192] 表2:增粘剂*

| 增粘剂* | 软化点 (°C) | Mz | 浊点, °C (MMA, DACP) | 说明 |
|-------------------------|----------|------|-----------------------|-----------|
| PICCOTAC 8595 | 95 | 3200 | 81, 38** | 芳香族改性的烃树脂 |
| PICCOTAC 8090E | 92 | 3800 | 64, 20** | 芳香族改性的烃树脂 |
| REGALREZ 6108 | 108 | 2300 | 54, 15** | 部分氢化的烃树脂 |
| REGALITE R7100 | 102 | 1500 | 62, 14** | 部分氢化的烃树脂 |
| REGALITE S5100 | 100 | 1400 | 57, 8** | 部分氢化的烃树脂 |
| REGALITE R1090 | 88 | 1100 | 74, 39** | 完全氢化的烃树脂 |
| STAYBELITE ESTER 10E | 86 | | < -20°C*** | 部分氢化的树胶松香 |

[0193]

| | | | | |
|----------------|-----|------|---------|-------|
| KRISTALEX 3085 | 85 | 1900 | 1, <-50 | 烃树脂 |
| EASTOTAC 115R | 115 | 2300 | 78, 60 | 增粘剂树脂 |

[0194]

[0195] *每种增粘剂购自伊士曼化学公司。**EASTOFLEX无定形聚烯烃, 12/09(伊士曼的产品手册)。***松香树脂通常具有DACP<-20°C(参见www.pstc.org/文件/公开/Donker.pdf);酸值小于25。

[0196] 相容性研究

[0197] 用于本研究的每种调配物含有25克聚合物(AFFINITY GA 1900或AFFINITY GA1000R)和25克的增粘剂。使用图1中所示的测试设备检测每种调配物的浊点。结果示于以下表3中。

[0198] 表3:浊点

| 增粘剂 | 浊点 (°C) | | Δ 浊点 (°C) |
|----------------|------------------|-------------------|-----------|
| | AFFINITY GA 1900 | AFFINITY GA 1000R | |
| PICCOTAC 8595 | 49.5 | 41.1 | 8.4 |
| PICCOTAC 8090E | 133.5 | 112.9 | 20.6 |
| REGALREZ 6108 | >180 | >180 | - |
| REGALITE R7100 | >180 | >180 | - |
| REGALITE S5100 | >180 | >180 | - |
| REGALITE R1090 | 143.3 | 99.5 | 43.8 |
| STAYBELITE 10E | 94.5 | 43.5 | 51 |
| KRISTALEX 3085 | >180 | >180 | - |
| EASTOTAC H115 | 25-30 | 25-30 | - |

[0199]

[0200] 如表3可见,REGALREZ 6108、REGALITE R7100、REGALITE S5100和KRISTALEX3085在任一聚合物中不相容,如这些调配物的非常高浊点(>180°C)所示。PICCOTAC8090E、REGALITE 1090和STAYBELITE 10E在含有AFFINITY GA 1000R的相应调配物中经历显著浊点降低,这表示增粘剂和聚合物在这些调配物中的显著改善相容性。STAYBELITE 10E在AFFINITY GA 1900中不相容,而在AFFINITY GA 1000R中相容。

[0201] 粘附性研究

[0202] 本研究中使用的衬底列出于下。

[0203] 衬底1: 未经涂布的卡纸板。

[0204] 衬底2: 聚丙烯酸酯衬底。

[0205] 衬底3: 涂布有链烷烃蜡 (T_m 73°C) 的衬底。

[0206] 衬底4: 涂布有链烷烃蜡 (T_m 74°C) 的衬底。

[0207] 衬底5: 涂布有链烷烃蜡 (T_m 76°C) 的聚丙烯 (T_m160°C)。

[0208] 衬底6: 聚丙烯涂布衬底。

[0209] 粘合剂调配物

[0210] 将粘合剂组合物的组分称重到铝容器中, 且在烘箱中在180°C下预加热一小时。容器中的组分然后借助“Paravisc型”混合器头, 以100RPM, 在加热块中在180°C下混合30分钟。每种粘合剂组合物含有以下: 聚合物 (AFFINITY GA 1900或AFFINITY GA1000R)、蜡 (SASOLWAX H1, 由沙索蜡公司供应的Fischer-Tropsch蜡)、增粘剂树脂和稳定剂 (IRGANOX 1010)。粘合剂配方在以下表4中列出。

[0211] 表4: 粘合剂组合物 (量以wt%计)

| 实例 | AFFINITY GA1900 | AFFINITY GA1000R | EASTOTAC 115R | PICCOTAC 8595 | STAYBEL-ITE 10E | SASOL H1 | IRGANOX 1010 |
|-----|-----------------|------------------|---------------|---------------|-----------------|----------|--------------|
| 1C | 35 | | 39.8 | | | 25 | 0.2 |
| 2I | | 35 | 39.8 | | | 25 | 0.2 |
| 3C | 40 | | 34.8 | | | 25 | 0.2 |
| 4I | | 40 | 34.8 | | | 25 | 0.2 |
| 5C | 35 | | | 39.8 | | 25 | 0.2 |
| 6I | | 35 | | 39.8 | | 25 | 0.2 |
| 7C | 40 | | | 34.8 | | 25 | 0.2 |
| 8I | | 40 | | 34.8 | | 25 | 0.2 |
| 9C | 35 | | | | 39.8 | 25 | 0.2 |
| 10I | | 35 | | | 39.8 | 25 | 0.2 |
| 11C | 40 | | | | 34.8 | 25 | 0.2 |
| 12I | | 40 | | | 34.8 | 25 | 0.2 |

[0213] 粘附性结果 (%纤维撕裂) 示于以下表5-表10中。

[0214] 表5 (衬底1)

| 实例 | 平均%纤维撕裂 | | |
|-----|---------|-----|------|
| | -17°C | RT | 60°C |
| 3C | 99.6 | 100 | 62.2 |
| 4I | 99.6 | 100 | 67 |
| 7C | 99.6 | 100 | 62.2 |
| 8I | 98.2 | 100 | 58 |
| 11C | 99 | 100 | 51.6 |
| 12I | 100 | 100 | 74.4 |

[0216] 表6 (衬底2)

| 实例 | 平均%纤维撕裂 | | |
|----|---------|----|------|
| | -17°C | RT | 60°C |
| 3C | 78.3 | 99 | 45 |

| | | | | |
|--------|-----|------|------|------|
| [0218] | 4I | 90.7 | 70.2 | 61.7 |
| | 7C | 39 | 91.6 | 56 |
| | 8I | 78 | 50 | 96.3 |
| | 11C | 19.3 | 59.6 | 11.3 |
| | 12I | 84 | 99.6 | 53.7 |

[0219] 表7(衬底3)

| | 平均%纤维撕裂 | | | |
|--------|---------|------|------|------|
| | -17°C | RT | 60°C | |
| [0220] | 3C | 91.4 | 100 | 58.2 |
| | 4I | 94.4 | 99.8 | 65 |
| | 7C | 77.4 | 98.2 | 60.4 |
| | 8I | 98.8 | 99.6 | 90.8 |
| | 11C | 84.4 | 99 | 50.4 |
| | 12I | 100 | 100 | 66.4 |

[0221] 表8(衬底4)

| | 平均%纤维撕裂 | | | |
|--------|---------|------|------|------|
| | -17°C | RT | 60°C | |
| [0222] | 3C | 97.2 | 100 | 54.6 |
| | 4I | 97.4 | 100 | 95.2 |
| | 7C | 90 | 100 | 84.2 |
| | 8I | 98.2 | 100 | 99.6 |
| | 11C | 100 | 100 | 53.6 |
| | 12I | 100 | 100 | 89 |

[0223] 表9(衬底5)

| | 平均%纤维撕裂 | | | |
|--------|---------|------|------|------|
| | -17°C | RT | 60°C | |
| [0224] | 3C | 18 | 78 | 82.6 |
| | 4I | 52 | 80 | 97.2 |
| | 7C | 57 | 79.4 | 99.4 |
| | 8I | 62.6 | 100 | 93.6 |
| | 11C | 80 | 92 | 99 |
| | 12I | 71 | 100 | 89.8 |

[0225] 表10(衬底6)

| | 平均%纤维撕裂 | | | |
|--------|---------|------|------|------|
| | -17°C | RT | 60°C | |
| [0226] | 3C | 86.7 | 99.6 | 64.3 |
| | 4I | 100 | 99.6 | 84.3 |
| | 7C | 81.7 | 100 | 85.7 |
| | 8I | 48.3 | 100 | 96.7 |
| | 11C | 43.3 | 100 | 93.3 |
| | 12I | 100 | 100 | 54 |

[0227] 如上表中所见,相比于含有AFFINITY GA1900的那些组合物,含有AFFINITY GA1000R(MAH-g)的组合物在各种难以粘结衬底上具有总体改善的粘附性能。

[0228] 含有AFFINITY GA1000R与PICCOTAC 8595的组合物表现显著优于含有AFFINITY GA1900的类似组合物,尤其在高温和低温范围中。在对比组合物中,差的相容性效果明显。含有AFFINITY GA1000R与STAYBELITE 10E的组合物表现优于含有AFFINITY GA1900的类似组合物,尤其在高温和低温范围中。同样,在对比组合物中,差的相容性效果明显。已示出,含有AFFINITY GA1000R的组合物可大大地改善与极性增粘剂的相容性。

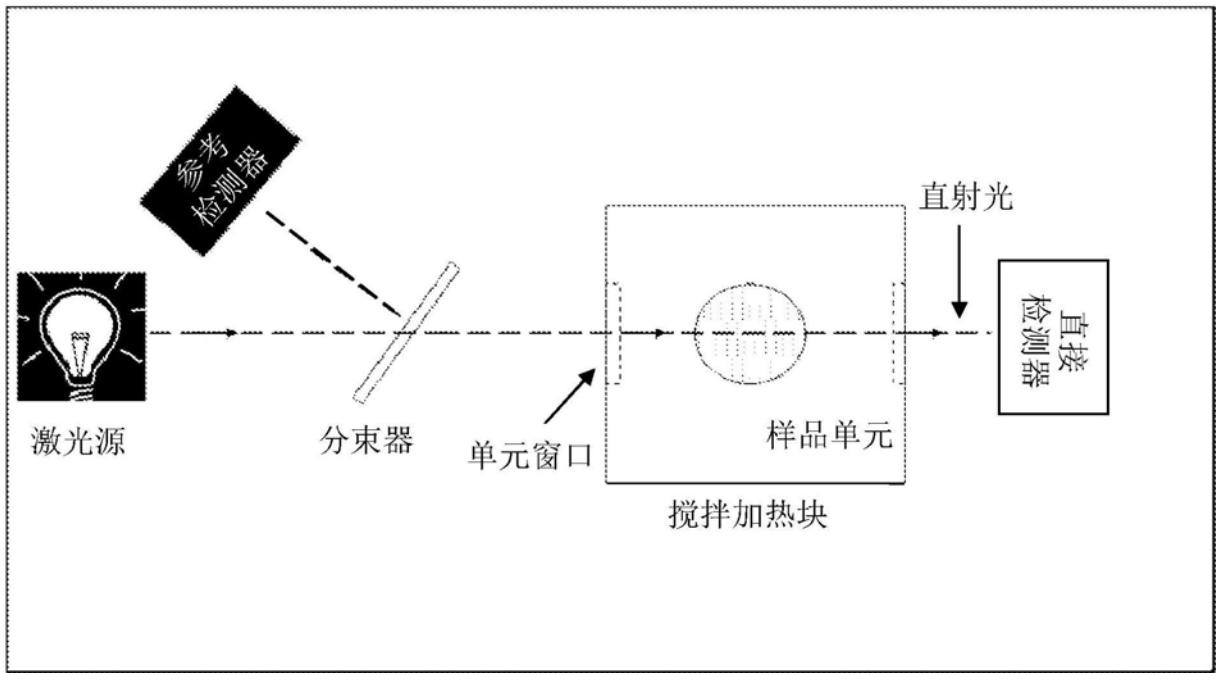


图1

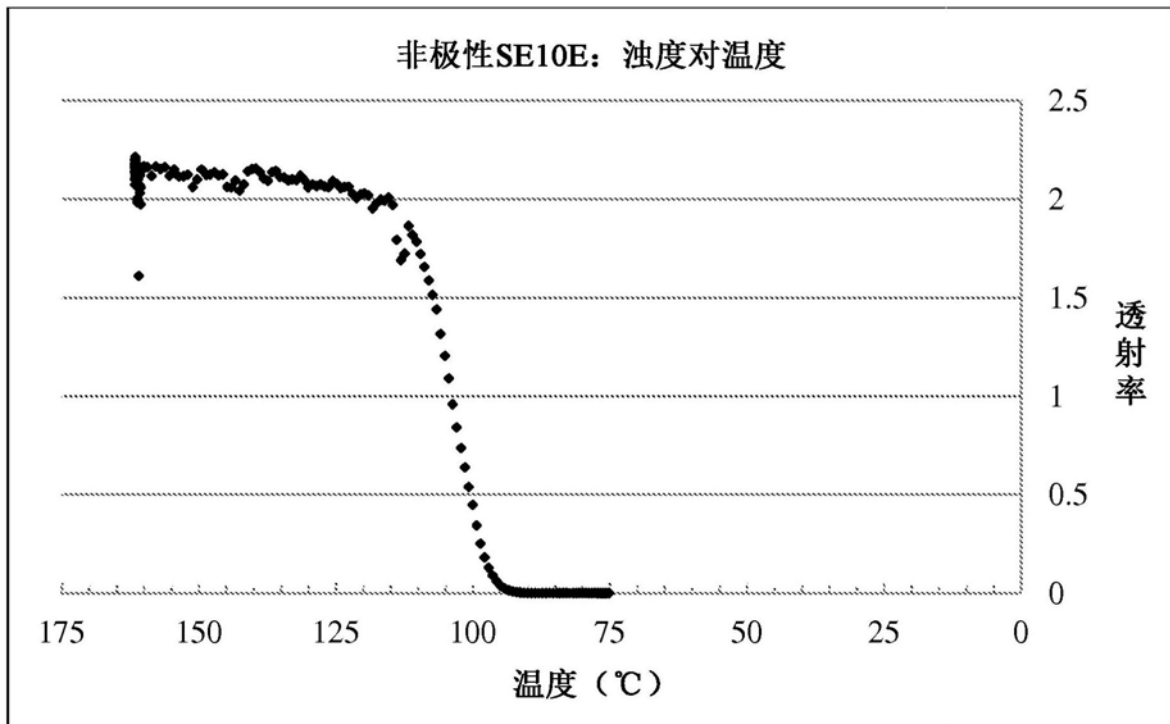


图2

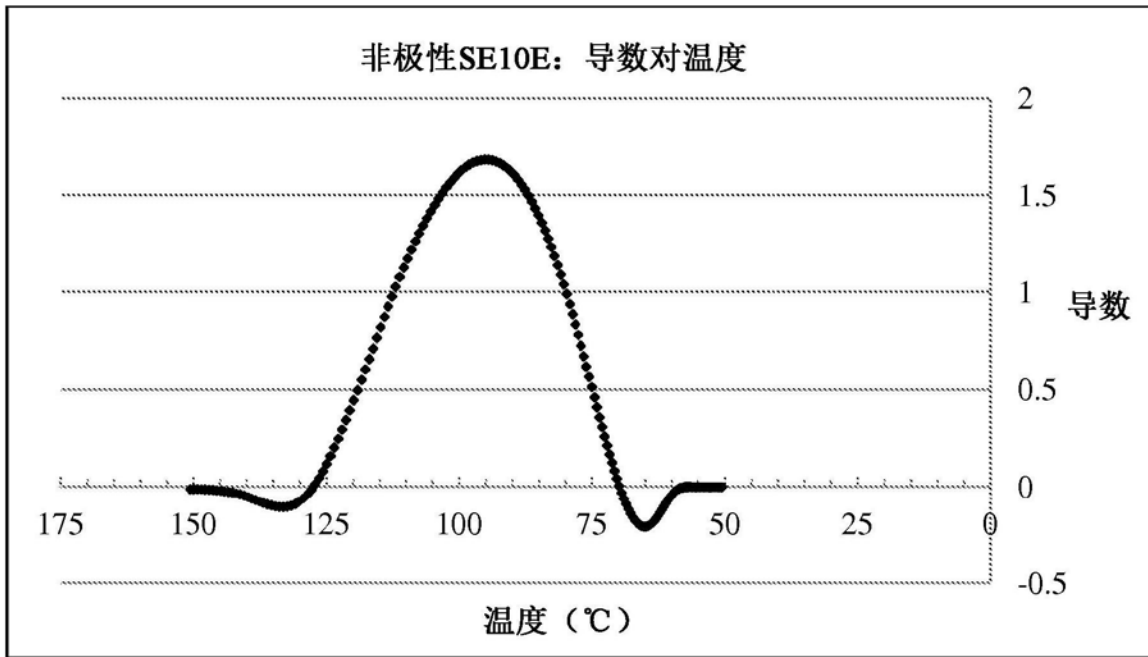


图3