

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F240 / 00

C09J157 / 02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97109517.5

[43]公开日 1997 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 1165829A

[22]申请日 97.3.6

[30]优先权

[32]96.3.6 [33]EP[31]96103478.2

[71]申请人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 克里斯蒂安·彼得·路易·查尔斯·唐科

贝伦德·朗斯林克

迈克尔·亨德里克斯·特伦

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘 玲

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 脂族石油基树脂, 控制其软化点和分子量的方法以及含有该树脂的热熔压力敏感粘合剂

[57]摘要

本发明提供一种石油基脂族树脂, 该树脂的 R&B 软化点为 75—110℃, Mw 为 1000—2600 道尔顿, Mz 为 1900—5000 道尔顿, 且 Mw / Mn 小于 2.0; 相对于¹H-NMR 测定的全部质子, 芳香质子低于 1.5%; 且 MMAP 为 90℃或更低。该树脂的特征在于环状结构的程度高。还公开一种在聚合石油基物料以制备脂族树脂组合物的过程中, 单独控制其 R&B 软化点和分子量的方法, 该方法特征在于增加树脂中环状结构的程度。

权 利 要 求 书

1、一种具有以下特征的石油基脂族树脂，a) 环-球 (R & B) 软化点位于 $75 - 110^{\circ}\text{C}$ 范围；b) 重均分子量 (M_w) 为 $1000 - 2600$ 道尔顿，Z 均分子量 (M_z) 为 $1900 - 5000$ 道尔顿，且 M_w/M_n 小于 2.0 ；c) 相对于 ^1H -NMR 测定的全部质子，芳香质子低于 1.5% ；以及 d) 混合甲基环己烷苯胺浊点 (MMA P) 为 90°C 或低于 90°C 。

2、根据权利要求 1 的树脂，其中 R & B 软化点在 $90 - 100^{\circ}\text{C}$ 之间。

3、根据权利要求 1 或 2 的树脂，具有低于 2000 道尔顿的 M_w 、低于 4000 道尔顿的 M_z 且 M_w/M_n 小于 2.0 。

4、权利要求 1 - 3 中任一权利要求的树脂用于制备热熔压力敏感粘合组合物的应用。

5、权利要求 1 - 3 中任一权利要求的树脂作为原料用于氢化、加氢处理及/或淬火过程以改进树脂颜色的应用。

6、一种含有根据权利要求 1 - 3 的石油基树脂和聚合物的热熔压力敏感粘合组合物。

7、根据权利要求 6 的热熔压力敏感粘合组合物，其中所说的聚合物选自苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (S-I-S) 聚合物、苯乙烯-丁二烯 (SB) 聚合物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 聚合物、乙烯-乙烯基乙酸酯-聚合物 (EVA) 和丁二烯-乙烯基乙酸酯-聚合物 (BVA)。

8、根据权利要求 7 的热熔压力敏感粘合组合物，其中聚合物是包含 $10 - 30$ 份重量苯乙烯的 S-I-S 嵌段共聚物。

9、根据权利要求6-8的热熔压力敏感粘合组合物，还含有增量油。

10、根据权利要求6-8的热熔压力敏感粘合组合物，含有70-200份重量的石油基脂族树脂、100份重量的聚合物和0-70份重量的增量油。

11、根据权利要求6-9的热熔压力敏感粘合组合物，含有90-150份重量的石油基脂族树脂、100份重量的聚合物和5-50份重量的增量油。

12、一种热熔压力敏感粘合组合物，含有a) 100份重量的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(S-I-S)橡胶；b) 70-200份重量的石油基脂族树脂，该树脂具有75-110℃范围的环-球式(R & B)软化点；1000-2600道尔顿的重均分子量(M_w)，1900-5000道尔顿的Z均分子量(M_z)且M_w/M_n小于2.0；相对于¹H-NMR测定的全部质子，芳香质子低于1.5%；以及c) 0-70份重量的增量油，其特征在于组合物具有100,000 mPa s或低于100,000 mPa s的粘度，该粘度是根据ASTM法D 3236在175℃下用Brookfield粘度计测定的。

13、根据权利要求12的热熔压力敏感粘合组合物，175℃下具有的粘度为80,000 mPa s或更低。

14、根据权利要求13的热熔压力敏感粘合组合物，175℃下具有的粘度为35,000-50,000 mPa s。

15、权利要求6-14中任一权利要求定义的热熔压力敏感粘合组合物用于制备粘合胶带和粘合标签的应用。

16、在聚合石油基物料以制备脂族树脂组合物的过程中，单独控制其R & B软化点和分子量的方法，该方法特征在于增加树脂中环状结构的程度。

17、根据权利要求16的方法，其特征在于通过改变以下聚合反应中的一个或

多个参数来增加环状结构的程度， a) 反应温度、 b) 催化剂量、 c) 链转移剂量、 d) 物料中环二烯烃的量。

1 8、根据权利要求 1 6 或 1 7 的方法，其特征在于通过测定石油基树脂的MM A P 浊点来观察环状结构的增加。

1 9、根据权利要求 1 6 或 1 7 的方法，其特征在于通过测定石油基脂族树脂的热熔体粘度或测定所说树脂在其中使用的热熔压力敏感粘合树脂组合物的热熔体粘度，来观察环状结构的增加。

说明书

脂族石油基树脂，控制其软化点和分子量的方法以及含有该树脂的热熔压力敏感粘合剂

本发明涉及可用于粘合目的的脂族树脂，其中增加环状交联或网状结构的程度并且按一定方式加以控制，使其较好地得到 R & B 软化点（环球软化点）和分子量之间的关系，以及较好的和芳香溶剂的混溶性。该树脂在热熔压力敏感的粘合组合物中具有改进的粘合性能。

热熔压力敏感粘合物通常包括聚合物或共聚物的混合物（以下术语“聚合物”将用来表示均聚物和共聚物两种）。优选嵌段共聚物、石油粘合剂树脂以及可选的其它成分如增量油（也叫做精炼油（processing oil））、填充料和一些类似抗氧化剂或着色剂的添加剂。

上述聚合物经常是具有聚苯乙烯和聚异戊二烯嵌段部分的 S - I - S（苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯）嵌段共聚物。这时，粘合组合物中可以另外包含某些聚苯乙烯和聚异戊二烯的二嵌段物。

石油基树脂对粘合剂的物理化学特性产生重要的影响，例如它的热熔粘度、和芳香溶剂的混溶性、剪切特性和粘着特性。为达到具有低熔点粘度、和有机溶剂良好的混溶性、高粘着及剪切特性而不丧失高温剪切性能的最佳分布，常规石油基粘合树脂含有一定量的芳香改性剂。现有技术中没有芳香改性剂的树脂不能使上述特性达到令人满意的程度。

下列专利和/或专利申请可以作为重要的相关文件：

US 4, 411, 954 描述了按 US 3, 577, 398 制备的脂族树脂在 S - I - S 基热熔压力敏感粘合剂中的应用。

EP 0 447 855 描述了脂族和芳香改性脂族树脂在 S - I - S 基热熔压力敏感粘合剂中的应用。芳香改性剂的使用量在 11 - 15 % 之间，且苯乙烯是作为芳香单体。

US 4, 623, 698 描述了具有 0 - 80 °C 软化点的脂族和芳香改性脂族树脂在苯乙烯丁二烯（SB）聚合物中作为粘合剂的用途。

U S 4, 0 7 8, 1 3 2 描述了从热裂化(heat-soaked)戊间二烯(piperylene)流中制备脂族和芳香改性脂族树脂。其中描述了异丁烯和异戊烯起到链转移剂的作用,而 α -甲基苯乙烯(AMS)被描述成作为芳香改性剂使用。某些申请描述了使用软化点在70-85℃之间的树脂。

WO 9 5 / 1 6 7 5 5 描述了使用S-I-S聚合物、芳香改性脂族树脂和增量油的热熔粘合剂配方。芳香改性导致热熔压力敏感粘合剂配方具有低粘度和增强的粘着特性。

但是,芳香改性粘合树脂有很多不利因素。首先,芳香物质相对昂贵不用芳香物质会使树脂较便宜。第二,芳香改性粘合树脂运用于任一用途之前,不太适合于为改进树脂颜色而进行的氢化、加氢处理和淬火过程。第三,芳香改性脂族树脂用于热熔基压力敏感用途时,在较高温度下造成较低的剪切性能。因此,人们希望提供一种较便宜的表现出与芳香改性树脂相似甚至比它具有更好应用性能的石油基树脂。

人们还希望提供可用于热熔压力敏感粘合组合物,并且将低熔点粘度和优异粘着及剪切特性结合起来的脂族树脂,以及含有这种树脂的热熔压力敏感粘合剂。

由此,人们发现具有增加了环状结构程度的脂族树脂具有所需要的R & B软化点和分子量,并且引起低粘度热熔压力敏感粘合组合物具有优异的粘着和剪切特性,同时不丧失其高温剪切性能。本发明的树脂与现有技术中脂族树脂的区别在于本发明树脂含有较多的环状结构。术语“环状结构”规定为任何用以增加树脂中交联或网状结构的结构特征。这种类型的结构特征可以是以下反应产生的结果,但不限于此:反固住(back biting)正在增长的聚合物链,沿主链及/或在链末端结合成环状结构;单体经二聚作用产生可以结合到聚合物链中的活性环状结构;侧基在聚合物内进行分子内连接;还有短聚合物链间交联,形成高度的网状结构。通过测定大量的表示环状结构特征的物理化学参数可以进一步证实这一点。进一步发现环状结构程度允许单独控制R & B软化点和树脂的分子量。

按照以上观点,本发明提供一种石油基脂族树脂,该树脂具有 a) 环-球(R & B)软化点位于75-110℃范围; b) 重均分子量(Mw)1000-2600道尔顿, Z均分子量(Mz)1900-5000道尔顿,且Mw/Mn小于2.0; c) 相对于¹H-NMR测定的全部质子,芳香质子低于1.5%;而且 d) 混合甲基环己烷苯胺浊点(MMA P)为90℃或低于90℃。

本发明进一步的实施方案提供一种热熔压力敏感粘合组合物，该组合物包含（1）100份重量的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（S-I-S）橡胶；（2）70-200份重量的石油基脂族树脂-具有75-110℃范围的环-球（R & B）软化点；1000-2600道尔顿的重均分子量（M_w）、1900-5000道尔顿的Z均分子量（M_z）且M_w/M_n小于2.0；相对于¹H-NMR测定的全部质子，芳香质子低于1.5%；（3）0-70份重量的增量油，其特征在于根据ASTM法D3236在175℃下用Brookfield粘度计测定，该组合物具有的最大粘度为100,000 mPa·s，优选80,000 mPa·s。

此外，本发明提供一种彼此独立地控制脂族树脂组合物的R & B软化点和分子量的方法，该方法特征在于增加树脂中环状结构的程度。

可以通过改变下列聚合反应中的一个或多个参数来实现上述的环状结构的增加：（1）反应温度、（2）催化剂量、（3）链转移剂量、（4）进料时环二烯烃成分的量。

从以下详细描述及说明书后的权利要求中将会明显看出本发明的其它目的和特点。

本发明使用的石油基树脂优选是裂化石油料的费瑞德-克来福特聚合产物，其中裂化石油料含有C₅烯烃和二烯烃或者C₅及C₆烯烃混合物和与C₄或C₅烯烃共聚的二烯烃或作为链转移剂的上述二烯烃的二聚物。更优选的情况是，石油料含有某些类似环戊二烯、甲基环戊二烯、双环戊二烯等环二烯烃和/或它们的二聚产物以及活性C₅和C₆成分。

所需增加脂族树脂中环状结构的程度可以，例如，通过提高反应温度及/或催化剂量并使用富含环二烯烃物料流的方式来实现。发现有较高R & B软化点及/或较低分子量并且有与芳香溶剂较好的混溶性（低MMA P），就证实了树脂中环状结构程度有所增加。混用了本发明粘性树脂的热熔组合物结果有了较低的熔体粘度。此外，本发明的粘性树脂赋予这些热熔组合物优异的粘着和剪切特性。

人们知道在戊间二烯和/或异戊二烯的费瑞德-克来福特聚合过程中除了1,2和1,4加成外，还有部分单体在聚合之前进行环二聚，甚至在聚合之后进行环化。

当发现有较高R & B软化点同时有相似甚至更低的分子量，或者在相似甚至更高R & B软化点处有较低分子量时，表明树脂中环状结构程度较高。本发明者发现改变

像催化剂含量、反应温度、链转移剂量和原料组合物等聚合反应条件可以影响环化结构的量。

在本发明的一个实施方案中，脂族石油粘合剂树脂含有弗瑞德-克来福特聚合石油料，该石油料含有C 5和C 6烯烃和/或二烯烃，并且优选含有环烯烃和环二烯烃，例如环戊二烯，甲基环戊二烯，及其与C 4或C 5烯烃的二聚物和/或作为链转移剂的二聚物。通过改变反应温度、催化剂量、链转移剂量和原料组合物来控制环状结构的程度，优化这种树脂的最终粘合用途特性。这样可以得到在聚合过程中具有所需的、互不影响的软化点和分子量分布的树脂。通过发现有较高R & B软化点同时具有相似甚至更低的分子量，或者在相似甚至比具有较低环状结构程度的树脂更高R & B软化点处有低较分子量，证明较高度度的环状结构意味着较强的刚性结构。正如可以看到的较低MMA P浊点，人们还观察到这种树脂在芳香溶剂中具有较好的混溶性。质子NMR分析表明在常规脂族树脂和本发明制备的树脂间没有明显的差距，因此上述特点并非由于显著掺加芳香成分所造成的。

本发明最终的树脂具有下述特性：a) 环-球(R & B)软化点于75 - 110℃范围间变化；b) Mw为1000 - 2600道尔顿，Z均分子量(Mz) 1900 - 5000道尔顿，且Mw/Mn小于2.0，Mn指数均分子量；c) 相对于¹H NMR测定的全部质子，芳香质子低于1.5%；d) MMA P浊点为90℃或低于90℃。

这些聚合树脂可以作为粘合剂在热熔压力敏感组合物中使用，组合物还含有聚合物以及可以选择性地含有增量油和其它辅助剂。

根据本发明，一种优选的热熔压力敏感粘合组合物，包含下列物质的混合物(i) 100份重量的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(S-I-S)嵌段共聚物，如Kraton D 1107、Kraton D KX 601 Cs、Kraton D 1114、Vector 4111，每1份重量苯乙烯含有约10 - 30份；(ii) 每100份聚合物含有约70 - 200份重量的石油基脂族树脂，该树脂具有a) 75 - 110℃范围的环-球式(R & B)软化点，b) 1000 - 2600道尔顿的重均分子量(Mw)、1900 - 5000道尔顿的Z均分子量(Mz)且Mw/Mn小于2.0，c) 相对于¹H - NMR测定的全部质子，芳香质子低于1.5%。

该实施方案中，含有的石油粘合剂树脂(ii)可以具有90℃或90℃以下的

MMA P，但这并不是必需的。

(i i i) 混合物还可以含有一些增量油，如 Shellflex 4 5 1 F C，其量为每 1 0 0 份聚合物用 0 - 7 0 份重量。

根据 A S T M - D 3 2 3 6 法用 Brookfield 粘度计测定，热熔组合物在 1 7 5 °C 下具有的粘度小于 1 0 0, 0 0 0，优选小于 8 0, 0 0 0 m P a s。根据该实施方案，在这种热熔压力敏感粘合组合物中使用树脂 (i i) 的结果是比使用公知脂族树脂如 Piccotac 9 5 E 和 Escorez 1 3 1 0 具有较低的熔体粘度、可与类似 Piccotac 9 5 E 或 Escorez 2 2 0 3 或 Hercotac 1 1 4 8 等现存脂族或芳香改性树脂相比的滚球式粘着性、以及比芳香改性树脂如 Escorez 2 2 0 3、Hercotac 1 1 4 8 和 Hercules R E S I N A 更好的高温剪切强度。在以下的实验部分 (原料和方法) 会更加详细描述以上给出商品名称的市售树脂。

通常说来，本发明树脂通过弗瑞德 - 克来福特聚合制备，其中裂化石油料和链转移剂混合物在惰性溶剂中用 1.0 - 8.0 w t % 催化剂处理，例如用氯化铝、溴化铝、氟化铝、三氟化硼或它们的溶液、浆体或复合体处理，所用反应温度 0 - 1 0 0 °C 间。

一般说来，最终聚合物料含有大约 2 0 - 6 0、优选 3 0 - 5 0 w t % 的石油料物流、0 - 2 0 w t % 链转移剂和 4 0 - 8 0 w t % 的如甲苯或植物循环溶剂等惰性溶剂。适宜的聚合物料含有 3 0 - 5 0 w t % 优选 3 5 - 4 5 w t % 之间的可聚合单体，这样最终得率将是每 1 份全部物料的 3 0 - 5 0 w t % 之间。

石油料流通常含有由 2 0 - 1 0 0 °C 间优选 3 0 - 7 0 °C 范围沸腾的 C 5 和 C 6 烯烃及/或二烯烃组成的不饱和烃。通常的做法是在 1 0 0 - 1 6 0 °C 间加热浸渍 C 5 / C 6 烯烃和二烯烃部分除去环戊二烯和甲基环戊二烯，并且通过蒸馏分馏得到的二聚物。但是发现含有像环戊二烯和双环戊二烯的环烯烃和环二烯烃组分的原料对树脂中环状和刚性结构起到更多的作用，最后在热熔压力敏感配方中 (见实施例 3) 产生较好的粘合性质。用环二烯和 C 5 线性共轭二烯共二聚形成的其它环二烯或者石油料流中其它活性成分也可对最终树脂中较高环状结构程度起作用。

下面给出两种使用的石油料流的组合物，分别含有环二烯烃和不含环二烯烃。

	不含环二烯烃	含有环二烯烃
物料	A	B
总的烯烃	1 3	1 1
总的环烯烃	1 7	1 4
总的二烯烃	6 5	5 5
总的环二烯烃	< 2	1 5

烯烃的例子有：异丁烯、1 - 戊烯、2 - 甲基 - 1 - 戊烯以及反 - 和顺 - 2 - 戊烯。

环烯烃的例子有：环戊烯和环己烯。

二烯烃的例子有：顺 - 和反 - 戊间二烯（1，3 - 戊二烯）、1，4 - 戊二烯、异戊二烯、1，3 - 己二烯以及1，4 - 己二烯。

环二烯烃的例子有：环戊二烯、双环戊二烯、以上两种成分的甲基和乙基衍生物以及环戊二烯和二烯烃的共二聚物。

不含任何环二烯烃的石油料市售样品是 Shell 的（NL）超级戊间二烯浓缩物，含有所需环二烯烃的优选石油料市售样品是 Shell 的（NL）标准戊间二烯浓缩物。环二烯烃成分自然可以添加到环二烯烃含量少的物流中。

特别合适的石油物流含有至少 70 wt % 的可聚合单体和至少 50 wt % 戊间二烯。它还含有少于 2 % 的异戊二烯。为了获得可能的最低熔体粘度的热熔压力敏感粘合组合物，它至少得含有 10 wt % 环戊烯和至少 10 wt %、优选至少 15 wt % 的诸如环戊二烯和/或双环戊二烯的环二烯烃成分。

通常使用异丁烯、2 - 甲基 - 1 - 丁烯、2 - 甲基 - 2 - 丁烯或其二聚低聚物作为获得具有较低分子量和较窄分子量分布的树脂的链转移剂。可以使用纯的或者用惰性溶剂如甲苯或非反应活性 C4 - C6 成分稀释的成分。这种物流的例子是异丁烯 Raffinate 1 ex D S M。作为链转移剂异戊烯（2 - 甲基 - 2 - 丁烯）与其它链转移剂相比在相似分子量处产生相对高的 R & B 软化点。出于费用考虑，优选使用纯的或稀释形式的异丁烯。

添加较多的链转移剂，R & B 软化点和分子量二者都减低。

聚合过程使用的溶剂是纯的甲苯或植物循环甲苯。优选植物循环甲苯，因为使用

含有源于石油料流，如环戊烷、正戊烷、异戊烷和环己烷的未反应化合物的植物甲苯与使用纯甲苯相比，在相似分子量处产生较高的R & B软化点。

聚合反应中催化剂使用量基于聚合物料中可聚合成分的量 $1.0 - 8.0 \text{ wt} \%$ ，优选 $3.0 - 6.0 \text{ wt} \%$ ，更优选 $4.0 - 5.0 \text{ wt} \%$ 。本发明发现结合或者不结合较高温度的较高催化剂含量减低了分子量，同时保持树脂软化点不变。所得树脂在热熔压力敏感组合物中具有较低的熔体粘度。正如较低MMA P浊点反映的那样，增加催化剂含量也增加了对芳香溶剂的混溶性（见实施例1）。催化剂可以选自任何合适的弗瑞德-克来福特催化剂，例如三氯化铝、溴化铝、氟化铝、三氯化钛、四氯化钛、四氯化锡、三氟化硼，或其溶液、浆体或复合体。

聚合温度常常位于 $0 - 100^\circ\text{C}$ 之间，但本发明优选 $50 - 120^\circ\text{C}$ 的范围。本发明发现较高反应温度的结果是较多的环状结构，这由树脂软化点保持不变时分子量较低反映出来。所得树脂也导致在热熔压力敏感组合物中熔体粘度较低，同时还具有优异粘着性和剪切特征（见实施例2）。

聚合反应可以通过连续过程或分批完成。反应时间一般为 $1.0 - 4.0$ 小时，尤其要根据反应的温度。

聚合反应之后，残留的催化剂可以通过例如加水或用水提出的方式除去。

可以汽提上述获得的聚合物-溶剂混合物，除去未反应的烃、溶剂和低分子量的低聚物。最后得到的树脂通常具有较高的软化点。

根据本发明，所得到的这个最适合作为粘合剂使用的树脂具有：a) $75 - 110^\circ\text{C}$ 间变化的R & B软化点，优选 $90 - 100^\circ\text{C}$ ；b) M_n 为 $600 - 1300$ ，优选 $700 - 1000$ 道尔顿， M_w 为 $1000 - 2600$ ，优选低于 2000 道尔顿， Z 均分子量（ M_z ） $1900 - 5000$ ，优选低于 4000 道尔顿，且 M_w/M_n 小于 2.0 ；c) 相对于 $^1\text{H-NMR}$ 测定的全部质子，芳香质子低于 1.5% ；d) MMA P浊点为 90°C 或低于 90°C 。

正常来说，可市售得到的基于相似石油料流的非改性脂族树脂，其MMA P浊点为 90°C 或高于 90°C ，而较低的MMA P值只能从芳香改性树脂中得到。下表举例说明了这一点：

	R&B (°C)	Mz (道尔顿)	MMA P (°C)	备 注
Escorez 2203	94	3200	88	经芳香改性的
Escorez 1310	94	3000	96	脂族树脂
Wingtack 95	99	2900	100	脂族树脂
Piccotac® 95E	95	3400	95	脂族树脂
Hercotac® 1148	96	4000	88	经芳香改性的

相反，可以观察到由于本发明树脂具有改进的混溶性，其环状结构程度起到降低MMA P浊点的作用。

用在热熔压力敏感组合物中的特别优选的粘合剂具有以下典型特性（还可见实施例4）：

R & B 软化点 (°C)	96
MMA P (°C)	86
芳香质子 (NMR)	0.7
甲苯中颜色 50 % (加纳尔颜色)	6
Mn (道尔顿)	830
Mw (道尔顿)	1460
Mz (道尔顿)	2800

控制环状结构程度可以通过改变催化剂含量和反应温度来实现。此外，也根据环状结构程度而定的所需 R & B 软化点可以通过链转移剂的量来控制。上述提及树脂的常用聚合条件将在下面给出。因为物料中环状成分的数量也影响树脂中环状结构的最终程度，以及由树脂得到的热熔压力敏感组合物的最终熔体粘度，所以给出的组合物同样是优选的。

温度:	55 °C
催化剂含量:	4.0 w t %/全部可聚合单体
聚合物料:	
异丁烯*	8.7
异戊烯*	2.7
反戊间二烯*	13.4
顺戊间二烯*	8.1
环戊二烯*	1.0
双环戊二烯*	5.5
环戊烯	8.3
甲苯	32.5
顺-2-戊烯	1.0
反-2-戊烯	1.5
环戊烷	7.4
其它C5烯烃	9.9
全部可聚合的单体(*)	39.4

本发明的树脂可以和S-I-S聚合物及添加剂共混,获得具有低熔体粘度以及优异粘着性和剪切性能的热熔压力敏感粘合组合物。这种热熔压力敏感粘合组合物能够以各种形式使用。特别优选的应用形式是粘合胶带及标签。

热熔压力敏感粘合组合物通常由S-I-S嵌段共聚物、如本发明描述的石油粘合剂树脂以及诸如烃类增量油、抗氧化剂、着色剂、填充料等等本领域公知的添加剂组成。适宜的增量油选自芳香油、环烷油、石蜡油或其混合物组成的组。

石油树脂和嵌段共聚物结合所使用的数量可以是70-200份重量/100份嵌段共聚物的范围。较优选的范围是90-150份重量/100份嵌段共聚物。

其中所使用的增量油,其添加量最高达到70份重量/100份嵌段共聚物的含量,较优选5-50份重量范围。

S-I-S嵌段共聚物可以选自含有0-30重量份苯乙烯和0-40重量份二嵌段物的聚合物组。这种聚合物的例子有Kraton D 1107、Kraton D K

X 601 Cs、Kraton D 1114 和 Vector 4111。

正如早些时候提到的那样，本发明优选的热熔配方在 175℃ 下测定表现出低于 100,000 mPa s (CPS) 的熔体粘度，更加优选 175℃ 下低于 60,000 mPa s (CPS)。最优选的熔体粘度为 175℃ 下 35,000 - 50,000 mPa s 范围。因为粘度的降低并非往聚合物料中添加芳香单体引起的，所以说本发明的树脂具有超过其它公知用于该种用途树脂的优点：

1、一由于有较多的环状结构，与 Piccotac 95E 和 Escorez 1310 这样的脂族树脂相比，本树脂在类似的热熔压力敏感粘合组合物中具有较低的熔体粘度。

2、一由于树脂有较多的环状结构并由此产生的较低分子量，含有本发明树脂的热熔组合物具有比得上现有脂族或芳香改性树脂如 Piccotac 95E 或 Escorez 2203 和 Hercotac 1148 的滚球式粘着性，甚至超过这些现有树脂的这种粘着性。

3、一由于几乎没有构进芳香物质，根据本发明制造的树脂给出比如 Escorez 2203、Hercotac 1148 和 Hercules RESIN A 芳香改性树脂更好的高温剪切强度。

实施例

实施例 1 - 4 举例说明聚合条件对树脂特性的影响。还用 Kraton D 1107 和 Shellflex FC 451 按重量比例为 100/120/20 的聚合物/树脂/油的配方，论证在 175℃ 下最终熔体粘度的优点。

此后，将下列实施例中使用的本发明的树脂称作：发明脂族烃类树脂，或简称：发明树脂。

下面给出使用石油料流（带有环二烯烃或不带环二烯烃）和植物循环溶剂的典型组合物：

物料流	超级戊间二烯	标准戊间二烯	溶 剂
物料	A	B	
异丁烯 *	0.0	0.0	0.0
正戊烷	0.2	0.0	1.5
异戊二烯 *	0.5	0.5	0.0
反-2-戊烯	1.8	0.9	2.5
顺-2-戊烯	3.0	1.9	2.2
异戊烯 *	7.8	5.6	0.3
反戊间二烯 *	40.8	33.2	0.1
顺戊间二烯 *	23.0	18.7	0.0
环戊烯	16.6	13.4	6.7
环戊烷	4.8	3.8	18.3
环戊二烯 *	0.6	4.7	0.0
双环戊二烯*	0.0	9.4	0.0
其它 C5+C6 烯烃	1.1	4.4	16.0
甲苯	0.0	0.0	2.4
单体(*)	72.6	72.2	0.5

并非所有实施例中含有的树脂都精确地用同样的以上提及的物料流制备，但由于它的典型性并且代表了所有其它使用石油料和溶剂的树脂，因此还是给出这些组合物。实施例中使用的催化剂为 5 2 w t % A l C l ₃ 溶液。

下面用到的缩略语和商品名将在以下的实验部分进行解释。

实施例 1

表 1 显示为带有或不带有环二烯烃成分的物料使用较多催化剂对最终树脂性质的影响。

表 1. 催化剂含量的影响

物料	A	A	B	B
实验号	1a	1b	1c	1d
戊间二烯 (A/B)	41.3	41.3	36.0	36.0
P R 溶剂	58.7	58.7	64.0	64.0
催化剂	3.0	5.0	3.0	5.0
温度	55	55	45	45
异丁烯	12	12	13	13
R & B	89.2	89.3	90.1	93.1
MMA P	94	92	90	88
颜色	3.6	4.7	5.2	6.1
M n	728	689	920	871
M w	1366	1235	1648	1444
M z	2158	1941	3019	2525
P d	1.88	1.79	1.79	1.66
粘度	52900	1500	52200	44200
球式粘着性 (c m)	1.2	2.0	1.6	2.4
钢剥离实验 (N/2 5 m m)	13.1	11.7	15.2	17.1
环式粘着性 (N/2 5 m m)	25.4	21.4	28.8	26.4
S A F T (0.5 k g , ° C)	97	95	94	93
碳剪切实验 (4 0 ° C , 1 k g , m i n)	1130	731	85	56
钢剪切实验 (4 0 ° C , 2.5 k g , m i n)	38	52	98	37
钢剪切实验 (7 0 ° C , 0.5 k g , m i n)	744	584	960	876

结果清楚地表明催化剂含量较高导致MMA P和分子量降低而R & B软化点几乎保持相等或稍微显出增加。当使用较多催化剂时，粘度急剧下降。

实施例 2

表 2 显示带有或不带有环二烯烃成分的物料使用较高温度对最终树脂性质的影响。

表 2. 温度的影响

物料	A	A	B	B
实验号	2a	2b	2c	2d
戊间二烯 (A/B)	41.3	41.3	36.0	36.0
P R 溶剂	58.7	58.7	64.0	64.0
催化剂	5.0	5.0	3.0	3.0
温度	15	55	45	65
异丁烯	12	12	13	13
R & B	83.3	89.3	90.1	92.0
MMA P	93	92	90	89
颜色	2.4	4.7	5.2	6.2
M n	975	689	920	801
M w	1501	1235	1648	1417
M z	2402	1941	3019	2636
P d	1.54	1.79	1.79	1.77
粘度	50700	41500	52200	41200
球式粘着性 (c m)	1.0	2.0	1.6	1.6
钢剥离实验 (N/2.5 mm)	11.9	11.7	15.2	14.1
环式粘着性 (N/2.5 mm)	26.3	21.4	28.8	28.3
S A F T (0.5 k g, °C)	96	95	94	93
碳剪切实验 (40 °C, 1 k g, m i n)	856	731	85	32
钢剪切实验 (40 °C, 2.5 k g, m i n)	37	52	98	140
钢剪切实验 (70 °C, 0.5 k g, m i n)	597	584	960	952

结果清楚地表明温度较高导致MMA P和分子量轻微下降而R & B软化点增加。使用较高温度，熔体粘度急剧降低。

当温度从60℃增加到80和100℃时，观察到树脂性质相同的走向。结果于下表给出。

表 3. 温度的影响

物料	B	B	B
实验号	2e	2f	2g
戊间二烯 (B)	40.0	40.0	40.0
P R 溶剂	60.0	60.0	60.0
催化剂	3.6	3.6	3.6
温度	60	80	100
异丁烯	8.0	8.0	8.0
R & B	94.1	99.6	101.5
MMA P	85	82	78
颜色	5.5	6.9	8.7
M n	874	828	765
M w	1393	1374	1394
M z	2490	2751	3368
P d	1.59	1.66	1.82
粘度 (m P a s)	42800	37100	29500
球式粘着性 (c m)	1.4	2.0	2.0
钢剥离实验 (N/2 5 mm)	14.8	17.0	15.6
环式粘着性 (N/2 5 mm)	24.6	27.7	24.9
S A F T (0.5 k g, °C)	94	96	96
碳剪切实验 (4 0 °C, 1 k g, m i n)	27	51	29
钢剪切实验 (4 0 °C, 2.5 k g, m i n)	158	157	173
钢剪切实验 (7 0 °C, 0.5 k g, m i n)	890	1038	1380

实施例 3

表 4 举例说明使用含有较多环烯烃和环二烯烃的物料的优点。实施例选择具有相似 R & B 软化点和分子量的树脂。

表 4. 物料组合物的影响

物料	A	B	A	B
实验号	3a	3b	3c	3d
戊间二烯 (A/B)	41.3	36.0	41.3	36.0
P R 溶剂	58.7	64.0	58.7	64.0
催化剂	3.0	3.0	4.0	3.75
温度	55	65	35	50
异丁烯	4.0	7.0	8.0	10.0
R & B	104.5	104.9	95.1	96.1
M M A P	95	89	94	87
颜色	2.9	5.7	2.7	5.6
M n	1146	928	1075	837
M w	2076	1906	1759	1548
M z	4024	4207	3023	3042
P d	1.81	2.05	1.64	1.85
粘度	76000	50000	68200	37900
球式粘着性 (c m)	1.7	3.8	2.2	3.0
钢剥离实验 (N/2 5 m m)	16.1	19.0	15.3	20.7
环式粘着性 (N/2 5 m m).	27.0	31.4	27.5	32.8
S A F T (0.5 k g , ° C)	98	95	101	93
碳剪切实验 (4 0 ° C , 1 k g , m i n)	1321	149	511	232
钢剪切实验 (4 0 ° C , 2.5 k g , m i n)	303	288	89	120
钢剪切实验 (7 0 ° C , 0.5 k g , m i n)	1180	1056	1014	809

实施例清楚地表明具有相似 R & B 软化点和分子量的树脂，对应的热熔压力敏感组合物的 MMA P 和熔体粘度不同。如环戊二烯和双环戊二烯这些环二烯烃的存在早已大部分起到环状性质作用，并且导致热熔配方的熔体粘度较低而树脂的 MMA P 较低。通常看到的是当环状二烯烃存在的情况下，为得到相似 R & B 和分子量就需要有较多的催化剂或较高的温度和较多的链转移剂。使用含有环烯烃和环二烯烃的物料似乎微微扩宽了分子量的分布。

实施例 4

表 5 中的树脂是在热熔粘合组合物中作为粘合剂使用的具有最优选特性的树脂实例。

表 5. 基于两种物料的最佳树脂

物料	A	B	B	B
实验号	4a	4b	4c	4d
戊间二烯 (A/B)	41.3	36.0	40.0	36.0
P R 溶剂	58.7	64.0	60.0	64.0
催化剂	4.0	4.0	4.0	3.75
温度	70	55	55	50
异丁烯	6.0	10.0	9.0	10.0
R & B	98.0	97.1	96.5	96.1
MMA P	93	87	86	87
颜色	4.5	6.1	5.9	5.6
M n	901	802	827	837
M w	1470	1436	1459	1548
M z	2596	2595	2806	3042
P d	1.63	1.79	1.76	1.85
粘度	49200	43000	--	37900
球式粘着性 (c m)	2.6	3.2	--	3.0
钢剥离实验 (N/2 5 m m)	14.5	17.3	--	20.7
环式粘着性 (N/2 5 m m)	19.1	34.0	--	32.8
S A F T (0.5 k g , ° C)	102	95	--	93
碳剪切实验 (4 0 ° C , 1 k g , m i n)	337	155	--	232
钢剪切实验 (4 0 ° C , 2.5 k g , m i n)	73	168	--	120
钢剪切实验 (7 0 ° C , 0.5 k g , m i n)	1446	1309	--	809

尤其 4 b、4 c 和 4 d 是根据本发明制造出的良好的树脂实例。正如说明书后权利要求书确定的那样，所有这三种树脂都在本发明的保护范围内，并且都基于含有环二烯烃成分的物料。实例 4 b 和 4 d 的树脂表现出良好的球式粘着性和足够的高剪切强度。

实施例 5

为了测定 MMA P 的降低是否由掺入来自操作溶剂的甲苯或通过环化反应引起的，进行 I R 分析和 N M R 分析来测定存在于树脂中芳香质子的量。

表 6. 几种样品的 N M R 结果

树脂	6.5 - 7.5 ppm	4.7 - 5.4 ppm	0.5 - 3 ppm
RESIN B	7.84	5.00	87.15
RESIN C	2.58	2.87	94.55
发明树脂	0.69	2.76	96.55
HERCURES® C	0.87	4.15	94.98
PICCOTAC® 95E	0.59	3.37	96.04

表显示与 $=CH_2$ - 类质子 (4.7 - 5.4 ppm) 和脂族质子 (0.5 - 3.0 ppm) 的百分数相比，芳香质子 (6.5 - 7.5 ppm 之间) 的百分数。

该表清楚地显示，对发明树脂而言，芳香范围中的质子量与其它脂族树脂如 HERCURES® C 和 PICCOTAC® 95E 的相似。后二者具有的 MMA P 为 93 - 95 °C，而发明树脂具有 86 °C 的 MMA P。RESIN C 是具有 85 °C MMA P 的、以树脂的 5 wt % 进行芳香改性的脂族树脂，它表现出明显较多数量的芳香质子。较高芳香改性树脂 (RESIN B, 约 18 wt %/树脂芳香改性) 表现出较高数量的芳香质子。

实施例 6

表 7 显示几种树脂在热熔压力敏感粘合组合物中相互比较的结果。

表 7.Kraton D 1 1 0 7 中HM P S A性能

实验号	6a	6b	6c	6d
Kraton D 1107	100	100	100	100
发明树脂	120			
RESIN B		120		
PICCOTAC® 95E			120	
HERCOTAC® 1148				120
Shellflex 451 FC	20	20	20	20
Irganox 1010	2	2	2	2
175 °C下粘度(mPas)	37900	58800	59500	45500
球式粘着性(cm)	3.0	7.0	3.6	5.7
钢剥离实验 (N/25mm)	20.7	17.1	16.9	19.9
环式粘着性 (N/25mm)	32.8	29.0	30.5	30.8
SAFT(0.5kg, °C)	93	93	96	97
碳剪切实验 (40 °C, 1kg, min)	232	391	723	620
钢剪切实验 (40 °C, 2.5kg, min)	120	353	201	121
钢剪切实验 (70 °C, 0.5kg, min)	809	310	1326	691

结果清楚表明使用本发明的树脂，熔体粘度和滚球式粘着性在所有受测树脂中是最好的。40 °C下的碳剪切实验在四种树脂中没有明显差异。发明树脂的70 °C下钢剪切实验较好于使用 Hercotac 1148 和 Hercules RESIN B (约18 wt %树脂芳香改性脂族树脂)。使用 Piccotac 95E (脂族树脂)的结果是较好的高温钢剪切性，还有较高的粘度。

发明树脂还与一些具竞争性的树脂样品不相上下。受试的有类似 Piccotac 95E 的脂族树脂 Escorez 1310 LC, 以及可与 Hercotac 1148 相比的轻微芳香

改性树脂 Escorez 2203 LC。

此外还比较了 Hercules RESIN A。像 Hercules RESIN B 一样，Hercules RESIN A 是一种比 Escorez 2203 和 Hercotac 1148 更多芳香改性的树脂。

表 8 .Kraton D 1 1 0 7 中 H M P S A 性能

实验号	6a	6b	6c	6d
Kraton D 1107	100	100	100	100
发明树脂	120			
Escorez 1310 LC		120		
Escorez 2203 LC			120	
RESIN A				120
Shellflex 451 FC	20	20	20	20
Irganox 1010	2	2	2	2
175 °C 下粘度(mPas)	37900	85400	45000	40000
球式粘着性(cm)	3.0	2.6	3.8	6.6
钢剥离实验 (N/25mm)	20.7	14.5	17.8	18.1
环式粘着性 (N/25mm)	32.8	19.1	30.7	25.7
SAFT(0.5kg, °C)	93	102	95	85
碳剪切实验 (40 °C, 1kg, min)	232	337	242	383
钢剪切实验 (40 °C, 2.5kg, min)	120	73	134	177
钢剪切实验 (70 °C, 0.5kg, min)	809	1446	781	102

结果又一次清楚表明使用发明树脂的熔体粘度和滚球式粘着性可以与轻微芳香改性树脂如 Escorez 2 2 0 3 L C 相比。发现使用 Hercules R E S I N A 的滚球式粘着性由于其分子量较大而较高。使用 Escorez 1 3 1 0 L C 的热熔体粘度高于观察到的 Piccotac 9 5 E，尤其是发明树脂的热熔体粘度。发现使用发明树脂的 7 0 °C 下钢剪切性好于 Hercules R E S I N A。像 Piccotac 9 5 E 一样，使用 Escorez 1 3 1 0 L C 得出较好的高温钢剪切性，还得出最高的粘度。

实施例 7

还用按相同聚合物/树脂/油比例的其它 S - I - S 聚合物评价本发明脂族烃类树脂。

表 9.不同聚合物的组合物中的HM P S A性能

实验号	7a	7b	7c	7d
Kraton D 1107	100			
Kraton D KX-601-CS		100		
Kraton D 1114-X			100	
Vector 4111				100
发明树脂	120	120	120	120
Shellflex 451 FC	20	20	20	20
Irganox 1010	2	2	2	2
175 °C下粘度(mPas)	37900	48200	37800	47200
球式粘着性(cm)	3.0	1.6	1.8	1.6
钢剥离实验 (N/25mm)	20.7	15.6	14.7	14.3
环式粘着性 (N/25mm)	32.8	27.2	24.6	26.3
SAFT(0.5kg, °C)	93	95	101	100
碳剪切实验 (40 °C,1kg,min)	232	980	1240	924
钢剪切实验 (40 °C,2.5kg,min)	120	63	325	175
钢剪切实验 (70 °C,0.5kg,min)	809	1647	5210	3604

结果清楚地表明在所有四种聚合物中,使用本发明脂族树脂的结果是热熔体粘度低,以及粘着性和剪切性的良好的平衡。

实施例 8

表 1 0 给出一些粘合配方中树脂和油数量变化时的结果。 Vector 4 1 1 1 作为聚合物使用。

表 1 0 .几种配方的HM P S A性能

实验号	8a	8b	8c	8d
Vector 4111	100	100	100	100
Vector 4111(wt%)	42	45	45	36
发明树脂	120	118.6	98.5	148.6
发明树脂(wt%)	50	53	44	53
Shellflex 451 FC	20	5.2	25.4	37.8
Shellflex 451 FC(wt%)	8	2	11	11
Irganox 1010	2	2	2	2
175 °C 下粘度(mPas)	51600	121200	63500	21800
球式粘着性(cm)	2.6	3.0	1.0	1.0
钢剥离实验 (N/25mm)	16.7	17.0	13.5	19.3
环式粘着性 (N/25mm)	35.6	31.1	27.7	38.1
SAFT(0.5kg, °C)	103	111	101	101
碳剪切实验 (40 °C, 1kg, min)	409	351	89	60
钢剪切实验 (40 °C, 2.5kg, min)	639	1342	298	574
钢剪切实验 (70 °C, 0.5kg, min)	2718	14000	835	900

以上配方说明可以改变聚合物、树脂和油的量来控制热熔体粘度，同时仍保持足够的粘着性和剪切特性。

实验部分 - 原料和方法

缩略语

在以上内容和表格中, 使用了下列缩略语:

P R 溶剂	用于聚合反应的溶剂
R & B	环球软化点 (按以下描述的方法测定)
M M A P	混合甲基环己烷苯胺浊点 (按以下描述的方法测定)
M n	数均分子量
M w	重均分子量
M z	z 均分子量
P d	多分散性 (= M w / M n)
A H 配方	热熔粘合剂数
H M P S A	热熔压力敏感粘合剂
S A F T	剪切粘合失败温度

方法

制备树脂的方法:

这里提及的所有树脂都以连续过程制备, 但分批生产也是可以的。将树脂物料经过氯化钙和分子筛干燥器进行干燥, 并且和链转移剂一起以 1 5 0 0 m l / h 的速率添加到 6 升容量的连续搅拌罐反应器中。同步加入催化剂并且将混合物从反应器底部循环到催化剂入口处。以 3 升的量连续除去混合物, 以使实验的全部反应时间为两小时。用水钝化混合物, 并用水洗涤三次, 然后在真空下汽提混合物以及用蒸汽除去溶剂和所有低分子量原料。

测定 R & B 软化点的方法:

R & B (环和球式) 软化点测定是根据美国材料试验学会 A S T M D - 3 6 - 7 0 法, 用 Walter Herzog R & B 仪器进行的, 仪器型号 M C - 7 3 5 。

测定 M M A P 的方法:

使用修改的 A S T M D - 6 1 1 - 8 2 方法测定 M M A P (混合甲基环己烷苯

胺浊点)。在标准测试程序中使用甲基环己烷代替庚烷。操作使用 1/2/1 比例 (5 g/10 ml/5 ml) 的树脂/苯胺/甲基环己烷, 浊点的测定是这样的: 冷却加过热的透明三成分共混体, 直至刚刚出现完全的混浊性。

测定树脂颜色的方法

测定加纳尔颜色, 将树脂和试剂级甲苯在室温下混合, 直至所有树脂溶解。使用 Dr.Lange LICO 200 用仪器分光光度法测定颜色。

分子量测定方法:

使用折光率检测器, 通过粒度排阻色谱法测定分子量 M_n 、 M_w 、 M_z 和多分散性 ($= M_w/M_n$)。

NMR 光谱测定方法:

在作为溶剂的 $CDCl_3$ 中测定树脂的 NMR 光谱。

粘度测定方法:

通过 ASTM D-3236 法, 用 Brookfield 粘度计在 175 °C 下测定热熔体粘度。

剥离强度的测定方法:

通过 PSTC-1 试验测定剥离强度。

球式粘着性的测定方法:

通过 PSTC-6 试验测定球式粘着性。

环式粘着性的测定方法:

通过 FINAT-9 试验测定环式粘着性。

剪切强度的测定方法:

通过 PSTC-7 试验测定剪切强度。

S A F T测定方法:

根据 Hercules 试验方法 W I 2 0 / 1 / W 1 2 6 测定剪切粘合失败温度 (S A F T) 。

原料

下面是制备实施例中提及的粘合组合物所使用的原料:

Shellflex 4 5 1 F C - 可从壳牌公司获得的石蜡增量油。

K R A T O N D 1 1 0 7 - 壳牌化学品公司的聚苯乙烯 - 聚异戊二烯 - 聚苯乙烯 (S - I - S) 三嵌段共聚物, 具有 1 5 w t % 含量的苯乙烯、1 9 w t % 含量的二嵌段物, 熔体流动速率为 9 g / 1 0 m i n 且重均分子量为 2 0 5 , 0 0 0 道尔顿。

K R A T O N D K X - 6 0 1 - C S - 壳牌化学品公司的聚苯乙烯 - 聚异戊二烯 - 聚苯乙烯 (S - I - S) 三嵌段共聚物, 具有 1 5 w t % 含量的苯乙烯、1 9 w t % 含量的二嵌段物, 熔体流动速率为 9 g / 1 0 m i n 且重均分子量为 2 0 5 , 0 0 0 道尔顿。

K R A T O N D 1 1 1 4 - X - 由壳牌化学品公司提供的线性聚苯乙烯 - 聚异戊二烯 - 聚苯乙烯三嵌段共聚物, 具有 1 9 . 0 w t % 含量的苯乙烯, 熔体流动速率为 1 1 g / 1 0 m i n , 重均分子量约 1 6 0 , 0 0 0 道尔顿, 且二嵌段物为 0 w t % (S I) 。

Vector 4 1 1 1 S - I - S - 由 Dexco Polymers 提供的线性聚苯乙烯 - 聚异戊二烯 - 聚苯乙烯三嵌段共聚物, 具有 1 9 . 0 w t % 含量的苯乙烯, 熔体流动速率为 1 1 g / 1 0 m i n , 重均分子量约 1 7 0 , 0 0 0 道尔顿, 且二嵌段物为 0 w t % (S I) 。

Hercules Hercotac 1 1 4 8 烃类树脂 - 可从赫尔克里士公司获得的石油树脂, 含有约 5 - 1 0 w t % 的聚合芳香单体, 且具有约 9 5 °C 的软化点。

Hercules Piccotat x95E 烃类树脂 - 不含任何聚合芳香成分的石油树脂, 具有约 9 5 °C 的软化点和约 1 1 0 0 道尔顿的数均分子量。

Escorez 1 3 1 0 L C - 可从 Exxon 公司获得的石油树脂, 含有约 0.3 w t % 的聚合苯乙烯且具有约 93.5 °C 的软化点。

Escorez 2 2 0 3 L C - 可从 Exxon 公司获得的石油树脂, 含有约 8 - 1 0 w t % 的聚合苯乙烯, 且具有约 9 2 °C 的软化点和约 1 1 5 0 道尔顿的数均分子量。

Wingtack 9 5 - 可从 Good Year 公司获得所谓类似 Piccotac 9 5 E 和 Escorez 1 3 1 0 的石油树脂, 具有约 9 6 °C 的软化点和约 1 1 0 0 道尔顿的数均分子量。

Hercules R E S I N A 烃类树脂 - 可从赫尔克里士公司获得的石油树脂, 含有约 1 0 - 2 5 w t % 的若干聚合芳香单体, 且具有约 9 5 °C 的软化点。

Hercules R E S I N B 烃类树脂 - 可从赫尔克里士公司获得的石油树脂, 含有约 1 0 - 2 5 w t % 的聚合芳香单体, 且具有约 9 2 °C 的软化点及约 3 的加纳尔颜色。

Hercules R E S I N C 烃类树脂 - 可从赫尔克里士公司获得的石油树脂, 含有约 3 - 1 0 w t % 的聚合芳香单体, 且具有约 9 4 °C 的软化点。

Irganox 1 0 1 0 - 汽巴-盖技公司作为市售样品出售的主要含有季戊四基 - 四 (3 - (3 , 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟苯基) 丙酸酯) 的抗氧化剂。