

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 153/00 (2006.01)

B32B 9/02 (2006.01)

B32B 25/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807447.8

[45] 授权公告日 2007年4月18日

[11] 授权公告号 CN 1311044C

[22] 申请日 2003.2.7 [21] 申请号 03807447.8

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 7 [33] US [31] 60/355,210

[32] 2002. 7. 31 [33] US [31] 10/209,285

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000098 2003. 2. 7

[87] 国际公布 WO2003/066769 英 2003. 8. 14

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 29

[73] 专利权人 克拉通聚合物研究有限公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

[72] 发明人 D·L·小汉德林 C·L·威利斯

C·R·N·梅斯

[56] 参考文献

US6034159A 2000. 3. 7

EP0822227A 1998. 2. 4

审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

包括控制分布嵌段共聚物的无溶剂热熔粘合剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及适合将极性皮革层粘合到非极性基质上的无溶剂热熔粘合剂组合物，包括：(a) 具有至少一个 A 嵌段和至少一个 B 嵌段的嵌段共聚物，其中：(i) 每个 A 嵌段为单烯基芳烃聚合物嵌段，每个 B 嵌段为至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳烃的控制分布共聚物嵌段；(ii) 每个 A 嵌段的数均分子量为约 3,000 至约 60,000，每个 B 嵌段的数均分子量为约 30,000 至约 300,000；(iii) 每个 B 嵌段包括邻接 A 嵌段的末端区和不邻接 A 嵌段的一个或多个区域，其中邻接 A 嵌段的末端区富含共轭二烯单元，不邻接 A 嵌段的一个或多个区域富含单烯基芳烃单元；(iv) 嵌段共聚物中，单烯基芳烃的总量为约 20wt% 至约 80wt%；和 (v) 每个 B 嵌段中单烯基芳烃的重量百分比为 10% 至 75%；(b) 软化点

低于 140℃，优选低于 100℃，更优选低于 90℃ 的氢化烃增粘树脂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 30 至 150 重量份，优选 50 至 120 重量份；(c) 与单烯基芳烃嵌段相容的树脂，其软化点低于 140℃，优选低于 110℃，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 10 至 80 重量份，优选 20 至 60 重量份；(d) 任选地，官能化的用于提高熔融流动的聚亚烷基树脂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 0 至 30 重量份，优选 5 至 20 重量份；和 (e) 稳定剂和/或其它助剂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 0.1 至 1 重量份。

1. 一种适合将极性皮革层粘合到非极性基质上的无溶剂热熔粘合剂组合物，包括：

(a) 具有至少一个 A 嵌段和至少一个 B 嵌段的嵌段共聚物，其中：

(i) 每个 A 嵌段为单烯基芳烃聚合物嵌段，每个 B 嵌段为至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳烃的控制分布共聚物嵌段；

(ii) 每个 A 嵌段的平均分子量为 3,000 至 60,000，每个 B 嵌段的平均分子量为 30,000 至 300,000；

(iii) 每个 B 嵌段包括邻接 A 嵌段的末端区和不邻接 A 嵌段的一个或多个区域，其中邻接 A 嵌段的末端区富含共轭二烯单元，不邻接 A 嵌段的一个或多个区域富含单烯基芳烃单元；

(iv) 嵌段共聚物中单烯基芳烃的总量为 20wt% 至 80wt%；和

(v) 每个 B 嵌段中单烯基芳烃的重量百分比为 10% 至 75%；

(b) 软化点低于 140℃ 的氢化烃增粘树脂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 30 至 150 重量份；

(c) 与单烯基芳烃嵌段相容的树脂，其软化点低于 140℃，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 10 至 80 重量份；

(d) 任选地，官能化的用于改善熔体流动的聚亚烷基树脂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 0 至 30 重量份；和

(e) 稳定剂和/或其它助剂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 0.1 至 1 重量份。

2. 根据权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中嵌段共聚物 (a) 中，单烯基芳烃是苯乙烯，共轭二烯是异戊二烯、丁二烯或它们的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中嵌段共聚物 (a) 中，共轭二烯是丁二烯，和在嵌段 B 中 20 至 80mol% 的缩聚丁二烯单元是 1,2-构型。

4. 根据权利要求 2 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中嵌段共聚物

(a) 中，嵌段 B 的苯乙烯嵌段指数低于 40%，所述苯乙烯嵌段指数定义为在聚合物链上具有两个苯乙烯邻接的嵌段 B 中苯乙烯单元的比例。

5. 根据权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中嵌段共聚物 (a) 具有一般构型 A-B、A-B-A、(A-B)_n、(A-B)_n-A、(A-B-A)_nX、或 (A-B)_nX，其中，n 为 2 至 30 的整数，X 是偶联剂残基，A 和 B 与上文定义的相同。

6. 根据权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中嵌段共聚物 (a) 在低于 25% 伸长率时的杨氏模量低于 2,800psi (20MPa)，和在 100% 至 300% 伸长率下的橡胶模量或斜率大于 70psi (0.5MPa)。

7. 根据权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中组分 (b) 包括氢化松香酯或氢化烃树脂，和相对于每 100 重量份嵌段共聚物，其重量比例为 50 至 120 重量份树脂。

8. 根据权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中组分 (c) 包括芳烃树脂。

9. 根据权利要求 8 的无溶剂热熔粘合剂组合物，其中组分 (c) 包括苯并咪喃-茛树脂、聚(α-甲基苯乙烯)树脂、聚苯乙烯树脂和乙烯基甲苯-(α-甲基苯乙烯)共聚物中的至少一种。

10. 权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物的应用，用于将极性皮革层粘合到非极性基质上。

11. 根据权利要求 10 的应用，用于将极性皮革鞋面粘合到非极性聚合物材料鞋底上。

12. 根据权利要求 11 的应用，用于将极性皮革鞋面粘合到鞋底或鞋底夹层上，其中所述鞋底或鞋底夹层是由下述材料制成的：乙烯基芳烃/共轭二烯嵌段共聚物、氢化的乙烯基芳烃/共轭二烯嵌段共聚物、乙烯基芳烃/共轭二烯无规共聚物、天然橡胶、聚(乙烯基芳烃)、聚烯烃、EVA 共聚物和/或它们的混合物，其任选地为与油和其它助剂的混合物。

13. 由极性皮革组件和非极性基质组成的皮革制品，所述极性皮革组件和非极性基质是用权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物粘合在一起。

14. 一种将极性皮革层和非极性基质粘合在一起的方法，包括利用权利要求 1 的无溶剂热熔粘合剂组合物。

包括控制分布嵌段共聚物的无溶剂 热熔粘合剂组合物

技术领域

本发明涉及适合将极性皮革层粘合到非极性基质上的无溶剂热熔粘合剂组合物，其应用，利用无溶剂热熔组合物将极性皮革层粘合到非极性基质上的方法，和其中极性皮革和非极性基质是通过无溶剂热熔粘合剂组合物粘合的复合的皮革制品。

更具体地，本发明涉及适合粘合鞋类组件的无溶剂热熔粘合剂组合物以及由此制成的鞋类。

背景技术

用于粘结鞋的粘合剂组合物在本领域是已知的。这些已知的组合物包括大量的有机溶剂。由于来自健康、安全和环保当局日益紧迫的管理控制，因此不得不减少使用所述的有机溶剂。不幸的是，适合将高度非极性鞋类组件如合成聚合物鞋底粘合到极性组件如皮革鞋面上的替代粘合剂组合物的数量有限。另外，常规粘合技术要求预处理非极性基质表面以与底漆达到适度粘合。当利用如由聚烯烃或苯乙烯嵌段共聚物、尤其是氢化苯乙烯嵌段共聚物如 KRATON® G-2705 嵌段共聚物组合物制成的高度非极性合成鞋类组件时，这一点是必不可少的。

系列申请 EP02016728.4 公开了用于将极性皮革层粘合到非极性基质层上的改进的无溶剂粘合剂组合物，例如通过在更低的加工温度下操作或者能够缩短周期的一步法，该组合物将优异的粘合性和更可靠的应用性和加工性和更低的操作费用组合起来。其中描述的聚合物是用马来酸酐接枝的。这些组合物具有较高的 HM（热熔）粘度，要求约 230℃ 至 260℃ 的较高使用温度。

现在，发明了基于单烯基芳烃末端嵌段和单烯基芳烃和共轭二烯的控制分布中间嵌段的新型阴离子嵌段共聚物，并描述于标题为“NOVEL

BLOCK COPOLYMERS AND METHOD FOR MAKING SAME”的系列美国专利申请 60/355,210 中。该聚合物的制备方法也详细地描述于上述专利申请中。

需要适用于将极性皮革层粘合到非极性基质上的无溶剂热熔粘合剂组合物，它具有更低的 HM 粘度和低于 230℃ 的使用温度。同时，必须保持组件之间所需要的良好粘结足够长的时间，即制造的鞋、皮革箱包、复合皮革体育制品如高尔夫包和马鞍、时尚制品（腰带、手提包、钱包）的足够长的寿命。因此，本发明的目的是提供所述的无溶剂粘合剂组合物。本发明另一个目的是提供制备复合制品的方法，其中所述复合制品包括粘合到非极性合成或聚合的基质组件上的极性皮革组件，以及所述无溶剂粘合剂组合物的应用。

这些以及其它目标是通过提供新型的无溶剂热熔粘合剂组合物来实现的。

发明概述

因此，本发明涉及一种适合将极性皮革层粘合到非极性基质上的无溶剂热熔粘合剂组合物，包括：

- (a) 具有至少一个 A 嵌段和至少一个 B 嵌段的嵌段共聚物，其中：
 - (i) 每个 A 嵌段独立地为单烯基芳烃聚合物嵌段，每个 B 嵌段独立地为至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳烃的控制分布共聚物嵌段；
 - (ii) 每个 A 嵌段的平均分子量为约 3,000 至约 60,000，每个 B 嵌段的平均分子量为约 30,000 至约 300,000；
 - (iii) 每个 B 嵌段包括邻接 A 嵌段的末端区和不邻接 A 嵌段的一个或多个区域，其中邻接 A 嵌段的末端区富含共轭二烯单元，不邻接 A 嵌段的一个或多个区域富含单烯基芳烃单元；
 - (iv) 嵌段共聚物中，单烯基芳烃的总量为约 20wt% 至约 80wt%；和
 - (v) 每个 B 嵌段中单烯基芳烃的重量百分比为 10% 至 75%；和

(b) 软化点低于 140℃，优选低于 100℃，更优选低于 90℃的氢化烃增粘树脂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 30 至 150 重量份，优选 50 至 120 重量份；

(c) 与单烯基芳烃嵌段相容的树脂，其软化点低于 140℃，优选低于 110℃，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 10 至 80 重量份，优选 20 至 60 重量份；

(d) 任选地，官能化的提高熔体流动的聚亚烷基树脂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 0 至 30 重量份，优选 5 至 20 重量份；和

(e) 稳定剂和/或其它助剂，其重量比例为每 100 重量份嵌段共聚物 0.1 至 1 重量份。

发明详述

非极性基质的实例是尤其用于鞋底（或鞋底夹层）的组合物，尤其包括：乙烯基芳烃/共轭二烯嵌段共聚物如 KRATON® D 共聚物、氢化的乙烯基芳烃/共轭二烯嵌段共聚物如 KRATON® G 共聚物、乙烯基芳烃/共轭二烯无规共聚物、天然橡胶、聚（乙烯基芳烃）、聚烯烃、EVA 共聚物和/或它们的混合物，任选地为与油和其它助剂的混合物。

本发明利用了新型组合物。（1）独特控制单体加成和（2）使用二乙醚或其它改性剂作为溶剂组分（称作“分布试剂”）的组合导致了两种单体的某些特征分布（本文中称作“控制分布”聚合，即形成“控制分布”结构的聚合），还导致在聚合物嵌段中出现了某些富含单烯基芳烃的区域和某些富含共轭二烯的区域。鉴于此，将“控制分布”定义为具有下述属性的分子结构：（1）富含共轭二烯单元（即比平均含量更高）的末端区邻接单烯基芳烃均聚物（“A”）嵌段；（2）一个或多个富含（即比平均含量更高）单烯基芳烃单元的区域不邻接 A 嵌段；（3）整个结构具有较低的嵌段指数（blockiness）。为此，“富含”定义为比平均量更高，优选比平均量高 5%。该较低的嵌段指数可以从仅存在单一的玻璃化转变温度（“T_g”）看出，或者通过质子核磁共振（“H-NMR”）方法看出，其中当通过差示扫描量热计（“DSC”）热方法或机械方法分析时，所述 T_g 为控制分布聚合物嵌段的两个单体单独时的 T_g 的中间值。

B 嵌段聚合过程中，在适合检测聚苯乙烯基锂端基的波长范围内，从检测 UV 可见光吸光度也能够推测出可能的嵌段指数。该数值的急剧和明显增加说明了聚苯乙烯基锂链末端的明显增加。该方法中，这种情况仅仅出现在当共轭二烯浓度降低到维持控制分布聚合的临界值以下时。此时存在的任何苯乙烯单体将以嵌段的形式加成。本领域技术人员利用质子 NMR 测试的“苯乙烯嵌段指数”定义为在聚合物链上具有两个 S 最近邻接的聚合物中 S 单元的比例。苯乙烯嵌段指数是在利用 H-1 NMR 按照下述方法测试两个实验量之后确定的：

首先，通过积分 H-1 NMR 谱图从 7.5 至 6.2ppm 的总苯乙烯芳基信号，并将该数值除以 5 说明每个苯乙烯芳环上的 5 个芳烃氢，来确定苯乙烯单元的总数（即当求比值时排除任意仪器组）。

第二，通过积分 H-1 NMR 谱图从 6.88 和 6.80 至 6.2ppm 之间的信号最小值那部分的芳基信号，并将该数值除以 2 说明每个嵌段的苯乙烯芳环上有 2 个邻位氢，来确定嵌段的苯乙烯单元。苯乙烯嵌段指数就是嵌段的苯乙烯相对总的苯乙烯单元的百分比：

$$\text{嵌段}\% = 100 \times (\text{嵌段的苯乙烯单元} / \text{总苯乙烯单元})$$

这样表达的聚合物-Bd-S-(S)_n-S-Bd-聚合物定义为嵌段的苯乙烯，其中 n 大于 0。优选的是，嵌段指数小于约 40。对于苯乙烯含量为 10wt% 至 40wt% 的一些聚合物来说，优选的是，嵌段指数小于约 10。

在本发明优选的实施方案中，主题控制分布共聚物嵌段具有三个不同区域，即在嵌段各末端富含共轭二烯的区域和在嵌段中间或中心（中间嵌段）富含单烯基芳烃的区域。优选的共聚物具有一般构型 A-B、A-B-A、(A-B)_n、(A-B)_n-A、(A-B-A)_nX、或 (A-B)_nX，其中，n 为 2 至 30 的整数，优选 2 至 6，X 是偶联剂残基，A 和 B 与本文上面定义的相同。最好的结果是得到其中 A 和 B 中至少一个被氢化了的共聚物。优选的是，共聚物具有含有 15 至 35% 烯基芳烃尤其是苯乙烯的中间嵌段。更优选的是，这些共聚物具有含有 20 至 30% 苯乙烯的中间嵌段。

在优选实施方案中，无溶剂热熔粘合剂组合物还包括至少一个 C 嵌段，其中每个 C 嵌段是一种或多种共轭二烯的聚合物嵌段，其数均分子

量为 2,000 至 200,000。

酸化合物或其衍生物可以接枝到粘合剂组合物上,和/或它可与含硅或含硼化合物反应,与至少一个环氧乙烷分子反应,与至少一种二氧化碳分子反应和/或它可用烷基金属烷基化物金属化。

优选地是, A 嵌段的玻璃化转变温度为+80℃至+110℃, B 嵌段的玻璃化转变温度高于-60℃至低于 A 嵌段的玻璃化转变温度, 优选-40℃至+30℃。

在低于 25% 伸长率下的杨氏模量优选低于 2,800psi (20MPa), 在 100% 至 300% 伸长率下的橡胶模量或斜率高于 70psi (0.5MPa)。

优选地是, 嵌段共聚物中的至少一种组分是至少部分氢化的, 更优选低于 10% 的芳烃双键被还原, 和至少 90% 的共轭二烯双键被还原。

最大程度上利用已知的和以前采用的方法和材料, 能够实施阴离子、溶液共聚以形成本发明的控制分布共聚物。通常, 在作为本发明关键特征的某些分布试剂存在下, 利用助剂材料包括聚合引发剂、溶剂、促进剂和结构改性剂的已知选择, 实现阴离子性的共聚。在优选实施方案中, 该分布试剂是非螯合醚。这种醚化合物的实例是环状醚如四氢呋喃和四氢吡喃, 和脂肪族单醚如二乙醚和二丁醚。其它分布试剂包括例如邻二甲氧基苯或“ODMB”, 它有时称作螯合剂。

本发明的重要方面是控制在控制分布共聚物嵌段中的共轭二烯的微结构或乙烯基含量。术语“乙烯基含量”是指通过 1,2-加成(对于丁二烯来说是这样, 对于异戊二烯来说是 3,4-加成)聚合共轭二烯的事实。尽管仅仅在 1,3-丁二烯的 1,2-加成聚合时才形成了纯的“乙烯基”, 但是异戊二烯 3,4-加成聚合(和其它共轭二烯的类似加成)对嵌段共聚物最终性能的影响类似。术语“乙烯基”是指聚合物链上存在侧挂乙烯基。当丁二烯用作共轭二烯时, 优选地是, 共聚物嵌段中约 20 至约 80mol% 的缩聚丁二烯单元具有根据质子 NMR 分析测定的 1,2-乙烯基构型。对于选择性氢化的嵌段共聚物来说, 优选约 30 至约 70mol% 的缩聚丁二烯单元应具有 1,2 构型。对于不饱和的嵌段共聚物来说, 优选约 20 至约 40mol% 的缩聚丁二烯单元应具有 1,2-乙烯基构型。这可以通过改

变分布试剂的相对含量进行有效地控制。

用作聚合载体的溶剂可以是任何烃，只要该烃不与所形成聚合物的活性阴离子链末端反应，在商业化聚合单元中易于处理，并且使产物聚合物具有合适的溶解度特性。例如，通常缺可离子化氢的非极性脂肪族烃是特别合适的溶剂。通常使用的是环状烷烃如环戊烷、环己烷、环庚烷和环辛烷。

制备本发明新型控制分布共聚物的原料包括起始单体。烯基芳烃可以选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、和对丁基苯乙烯或它们的混合物。其中，苯乙烯是最优选的，商业上可从多个制造商那里得到，并且较便宜。本发明所用的共轭二烯是 1,3-丁二烯和取代丁二烯如异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯和 1-苯基-1,3-丁二烯、或它们的混合物。其中，最优选 1,3-丁二烯。本发明所用的“丁二烯”专门指“1,3-丁二烯”。

对于阴离子共聚反应来说，其它重要的原料包括一种或多种聚合引发剂。本发明中的引发剂包括，如烷基锂化合物和其它有机锂化合物如仲丁基锂、正丁基锂、叔丁基锂、戊基锂等，所述有机锂化合物包括双引发剂如间二异丙烯基苯的二仲丁基锂加成物。各种聚合引发剂中，优选仲丁基锂。

制备本发明新型共聚物的聚合条件通常类似于阴离子聚合中通常使用的那些。本发明中，聚合优选在 -30 至 150°C ，更优选 $+10$ 至 $+100^{\circ}\text{C}$ ，并且鉴于工业限制最优选在 30 至 90°C 下进行。反应是在惰性气氛下优选在氮气中进行，并且也可以在约 0.5 至约 10bar 的压力下进行。根据所用温度、单体组分的浓度、聚合物的分子量和分布试剂的含量，该共聚通常需要少于约 12 小时，并且能够在约 5 分钟至约 5 小时内完成。

实际上，使组分 (b) 与嵌段共聚物组分 (a) 混合以提供粘着性。适用于本发明粘合剂组合物中的氢化烃增粘树脂的实例是氢化松香酯，更尤其是氢化松香的甘油酯或氢化松香的季戊四醇酯（例如 FORAL™ 85E, FORALYNE™ 85E 或 FORAL™ 105），或氢化烃树脂（例如，REGALITE™ 树

脂或 ARKON M 树脂或 ESCOREZ™ 5000 系列或 STABILITE™ 系列)。优选地是，高度氢化的树脂的二甘油酯 (FORAL™ 85E) 用作组分 (b)。相对于每 100 重量份嵌段共聚物，组分 (b) 的重量比例为 50 至 120 重量份，更优选为 70 至 100phr。

作为与嵌段共聚物的树脂末端嵌段部分相容的树脂 (组分 c)，可以使用芳烃树脂。有用的树脂包括苯并呋喃-茛树脂、聚 (α -甲基苯乙烯) 树脂、聚苯乙烯树脂、或乙烯基甲苯-(α -甲基苯乙烯) 共聚物。用于本发明粘合剂组合物中的芳烃树脂实例是 AMOCO 18 系列树脂，由 α -甲基苯乙烯组成的 KRISTALEX™ 系列树脂 (如 KRISTALEX™ F100 或 3115) (EASTMAN)，由 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯组成的 PICCOTEX™ 系列树脂 (EASTMAN)，由芳烃组成的 NEVCHEM™ (NEVILLE) 和 PICCO™ 6000 (EASTMAN) 系列树脂，如由苯并呋喃-茛树脂组成的 CUMAR™ 系列树脂，如 CUMAR™ LX509 (NEVILLE)，由芳烃石油衍生的 HERCURES™ A101 树脂 (EASTMAN)。HERCURES™ A101 树脂或 KRISTALEX™ F100 树脂可以用作优选的树脂组分 (c)。

作为任选的组分 (d)，可以使用丙烯均聚物或一种或多种丙烯的结晶共聚物，或者是上述 (共) 聚物的混合物，它们可以接枝酸并优选接枝马来酸或马来酸酐，其中所述丙烯的结晶共聚物含有 50wt% 或更多的丙烯 (例如 ADFLEX™ 共聚物，即由丙烯和另一种烯烃通过 CATALLOY™ 方法制成的共聚物)。在优选的无溶剂热熔粘合剂组合物中，相对每 100 重量份嵌段共聚物优选包括 5 至 20 重量份的所述丙烯 (共) 聚物。优选的丙烯共聚物是 PP QESTRON™ KA 802A, PP QESTRON™ 805A, 它们是 BASELL 的马来酸酐接枝的多相 PP 共聚物。

稳定剂可以用作组分 (e)，这是从例如美国专利 4,835,200 中得知的。更尤其是，酚类抗氧化剂 (IRGANOX™)、苯并三唑紫外光抑制剂 (TINUVIN™ P) 和受阻胺紫外光抑制剂 (TINUVIN™ 770) 可以用于稳定剂防止降解。尤其优选的是受阻酚，更优选的是很少挥发的受阻酚如四 [亚甲基-3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯] 甲烷 (IRGANOX™ 1010 抗氧化剂) 或 2-(3,5-二叔丁基-4-羟基)-4,6-二(N-辛基硫代)-1,3,3-三嗪 (IRGANOX™ 565 抗氧化剂)。已知 TINUVIN™ P 和 IRGANOX™ 1010 在聚

合物稳定方面表现出协同作用。

应当理解，无溶剂热熔粘合剂组合物当在 150 至 230°C 下施用时有优异的粘合性。优选的是，在 170 至 200°C 下施用时提供粘合性。此外，与用现有技术热熔性粘合剂组合物制成的复合材料相反，粘合的极性皮革-非极性合成材料复合材料当重复弯曲时没有出现任何断裂。因此，本发明的粘合剂组合物在耐弯曲性或耐鞋的弯曲方面具有吸引力。

应当理解，本发明的另一方面是利用上述特殊的无溶剂热熔粘合剂组合物，将极性皮革层粘合到非极性基质上形成的。尤其是，所述应用涉及粘合鞋组件和形成的其它皮革制品组件如箱包、体育用品和时尚制品（它们由皮革组件和合成聚合物的非极性组件制成）的组件。更尤其是，所述应用涉及粘合鞋面和鞋底。在更优选的应用中，鞋面是用皮革制成的，鞋底是用非极性聚合物材料制成的。

此外，本发明还涉及利用本发明上述特殊的粘合剂组合物，将极性皮革层粘合到非极性合成聚合物层（更优选鞋组件）上的方法。所述方法可以是并且优选是自动进行的。

应当理解，本发明的另一方面是复合的制品如鞋、手提包，它们是利用本发明上述粘合剂组合物，将极性皮革组件和非极性合成组件彼此粘合在一起得到的。

将通过下面的实施例进行进一步说明本发明，然而，这些实施例并不将本发明的范围限制到这些具体的实施方案。

实施例 1

根据本发明所要求保护的方法制备了本发明的多种控制分布的共聚物。所有的聚合物都是选择性氢化的 ABA 嵌段共聚物，其中 A 嵌段是聚苯乙烯嵌段，B 嵌段在氢化之前是苯乙烯/丁二烯控制分布的嵌段共聚物，它具有富含丁二烯单元的末端区和富含苯乙烯单元的中心区。在标准条件下氢化聚合物，以使 B 嵌段中 95% 以上的二烯双键被还原。

下面描述在二乙醚（DEE）存在下，1,3-丁二烯（Bd）和苯乙烯（S）的阴离子共聚中，用于有效控制共聚单体分布的一般方法。在环己烷中逐步合成了许多三嵌段共聚物。利用 DEE 来控制苯乙烯和丁二烯在橡胶

中间嵌段中的共聚分布。共聚过程中，随着反应进行收集了多个样品，以进行共聚单体分布程度的 H-NMR 表征。

步骤 I 中，在 30℃ 下，将合适量的聚合级环己烷加入到充分混合的 227L 不锈钢反应容器中。用氮气控制反应容器中的压力。30℃ 下向反应器中加入苯乙烯单体。向反应器中加入 10mL 增量的仲丁基锂 (12wt%) 来滴定环己烷和苯乙烯单体混合物。用在线比色计确定滴定终点。滴定后，向反应器中加入仲丁基锂来引发活性聚苯乙烯嵌段的阴离子聚合。使温度增加至 55℃，并继续反应至 99.9% 苯乙烯转化率。这完成了该嵌段共聚物的第一苯乙烯嵌段，(S)-。

步骤 II 中，在 30℃ 下，将合适量的聚合级环己烷加入到充分混合的 492L 不锈钢反应容器中。首先，向反应器中加入步骤 II 中所需要的全部苯乙烯单体。其次，向反应器中加入步骤 II 中所需要的一半丁二烯单体。第三步，向反应器中加入合适量的二乙醚。第四，向反应器中加入 10mL 增量的仲丁基锂 (12wt%) 来滴定环己烷、苯乙烯单体、丁二烯单体和二乙醚混合物。用在线比色计确定滴定终点。步骤 II 的反应物滴定后，通过氮气压力将活性聚苯乙烯链从步骤 I 的反应容器转移至步骤 II 的反应容器，在 30℃ 下，来引发苯乙烯和丁二烯在步骤 II 中的共聚反应。引发共聚 10 分钟后，以保持整个聚合速率接近恒定的速率下，向步骤 II 的反应器中加入剩下的一半丁二烯单体。使温度升高至 55℃，继续反应至基于丁二烯动力学达到 99.9% 转化率。这完成了苯乙烯-丁二烯无规化中间嵌段加成到步骤 I 的聚苯乙烯嵌段上。此时聚合物的结构为 (S)-(S/Bd)-。

步骤 III 中，在 55℃ 下，向步骤 II 的反应容器中加入更多的苯乙烯单体以与活性 (S)-(S/Bd)- 聚合物链反应。步骤 III 的反应保持在接近等温条件下直至达到 99.9% 的苯乙烯转化率。通过向最终反应溶液中加入合适量 (过量约 10mol%) 的高级甲醇来终止活性聚合物链。最终的聚合物结构为 (S)-(S/Bd)-(S)。然后选择性氢化所有聚合物以生成线型 ABA 嵌段共聚物，其中 A 嵌段是聚苯乙烯嵌段，和氢化之前的 B 嵌段是苯乙烯丁二烯控制分布的嵌段，它具有富含丁二烯单元的末端区和富含

苯乙烯单元的中心区。下面表 1 示出了多种聚合物。步骤 I MW 是第一 A 嵌段的分子量，步骤 II MW 是 AB 嵌段的分子量，步骤 III MW 是 ABA 嵌段的分子量。氢化聚合物，以使约 95%以上的二烯双键被还原。

在一系列改变苯乙烯-丁二烯中间嵌段组成的基础上进行该实验多次。下面描述用于表征聚合物中间或“B”嵌段的方法。聚合的本性使得在起始的苯乙烯嵌段后形成聚合物中间嵌段。由于在步骤 II 中形成的聚合物的中间嵌段不能单独分析，因此它必须与步骤 I 的苯乙烯嵌段一起分析，必须从总数中减去步骤 I 的苯乙烯嵌段份额来确定表征聚合物中间嵌段的参数。利用四个实验量来计算聚合物中间嵌段中的苯乙烯百分含量 (Mid PSC) 和聚合物中间嵌段的嵌段苯乙烯百分含量 (Mid Blocky)。(注意：中间嵌段的 %BD12 是直接测量的，不需要校正步骤 I 的苯乙烯嵌段中的 BD 份额)。

步骤 II 的总苯乙烯量为：

$$86.8\text{k} \times 33.4\text{wt}\% = 29.0\text{k} \text{ 步骤 II 的苯乙烯。}$$

中间嵌段中的苯乙烯量为从步骤 II 的苯乙烯中减去步骤 I 的苯乙烯量得出：

$$29.0\text{k} - 9.0\text{k} = 20.0\text{k} \text{ 中间嵌段的苯乙烯。}$$

中间嵌段的质量为从步骤 II MW 中减去步骤 I MW 得出：

$$86.8\text{k} - 9.0\text{k} = 77.8\text{k} \text{ 中间嵌段的质量。}$$

“Mid PSC” 是中间嵌段苯乙烯相对于中间嵌段质量的百分比：

$$100 \times 20.0\text{k} \text{ 中间嵌段苯乙烯} / 77.8\text{k} \text{ 中间嵌段质量} = 25.7\text{wt}\%。$$

由嵌段苯乙烯%和步骤 II 的苯乙烯质量得出嵌段苯乙烯的质量：

$$33\% \times 29.0\text{k} = 9.6\text{k} \text{ 步骤 II 的嵌段苯乙烯。}$$

从步骤 II 的嵌段苯乙烯质量中减去步骤 I 的苯乙烯嵌段得出中间嵌段中嵌段苯乙烯的质量：

$$9.6\text{k} \text{ 步骤 II 的嵌段苯乙烯} - 9.0\text{k} \text{ 的步骤 I 苯乙烯嵌段} = 0.6\text{k}。$$

“Mid Blocky” 是中间嵌段中的嵌段苯乙烯相对于中间嵌段中的苯乙烯的百分比：

$$100 \times 0.6\text{k} \text{ 中间嵌段中的嵌段苯乙烯} / 20.0\text{k} \text{ 中间嵌段中的苯乙烯} =$$

3%。

表 1: 控制分布聚合物

聚合物编号	步骤 I MW (k)	步骤 II MW (k)	步骤 III MW (k)	步骤 II 的 苯乙烯%	苯乙烯嵌 段指数	1,2-BD %	PSC %
25	9.1	89	97	25	0	36	39
27	7.5	70	77	25	3	36.1	40
28	7.8	39	-	25	16	36	39
26	7.3	43	50	37	0	36.7	47

其中，“MW(k)”是以千为单位的分子量，“PSC(%)”是最终聚合物中的苯乙烯 wt%。“苯乙烯嵌段指数”是仅仅对于 B 嵌段来说的。

实施例 2: 热熔粘合剂的假定制备

根据本发明，典型的无溶剂热熔粘合剂组合物包括 125 重量份 CD 聚合物，100 重量份增粘树脂（如 Foralyne 85E），50 重量份树脂（如 Hercules A101）和 3 重量份抗氧化剂（如 Irganox 1010）。典型的组合物还包括聚丙烯。

利用 MARIS™ 30VI 30mm 共旋转式双螺杆挤出机制备无溶剂热熔粘合剂组合物。其计量料斗（一个用于聚合物，两个用于树脂）可以装配有震动托架。热熔体的加工从预混合聚合物、聚丙烯（如果包括的话）和抗氧化剂开始。然后，将预混物通过第一加料口加入到挤出机中。在第二和第三加料口，可以加入部分树脂（树脂总量的 1/3 至 1/2）。

在模板温度为 130°C，速度为 1500rpm 下，将热熔条在 GALA™ 造粒机上切割，并用水冷却。

对按照上述说明制备的热熔粘合剂组合物可以按鞋制造商所使用的普通方法测试。例如，通过 ROSSFLEX 测试条（75×25×7mm）测试鞋底/鞋面粘结，所述测试条可以在 200kW BATTENFELD™ BA 200/50 CD 成型机上注射成型，随后切成两部分用于安装的实验室测试。可以使用类似大小的预先磨面的皮革条。

可以使用安装有 2mm 厚缝隙模口 (10mm 宽) 的热熔粘合剂分配器, 在没有涂底漆的复合测试条上手工涂敷热熔粘合剂层。合适的热熔粘合剂涂敷温度为 260 至 200°C。粘合剂的涂敷和粘合操作 (包括将测试条固定到皮革条上以及直至施加全部压力的时间) 应当尽可能的短, 以防止热熔粘合剂冷却下来并且如此保持热熔粘度尽可能的低。

涂敷热熔粘合剂之后, 在 12kg/cm² 压力下, 立即将测试条和皮革条压 15 秒。为了良好地固定粘合, 可能有必要在测试组件上施加压力, 直到粘合强度足够的高以防止去掉压力时分开。

在 21°C 和 65% 相对湿度的标准控制环境中放置待测试的样品至少 24 小时后, 根据 SATRA AM1 180°C T-剥离测试, 进行 T-剥离测试。利用 ZWICK™ 拉力测试机, 在 100mm/sec 速率下进行剥离测试, 直到剥离开 30mm 的粘合长度。

实施例 3 (说明性实施例)

按照实施例 2 的说明, 对 CD 聚合物 25 和 27 (表 1) 进行摸索试验 (scouting experiments)。尽管对比组合物的嵌段共聚物具有更低的分子量并且用马来酸酐进行了接枝, 但是还是将热熔粘合剂与系列申请 EP02016728.4 的粘合剂进行了比较。发现, 本发明的组合物的粘合力值超过了工业要求的 5N/mm 并且对比组合物的更高 (当在 230°C 涂敷在标准的未涂底漆的鞋底基质 (基于未氢化的 SBC) 上时, 聚合物 25 的为 6.8N/mm, 聚合物 27 的为 8.2N/mm, 而对比组合物的为 4.3N/mm)。当在 200°C 涂敷时, 基于聚合物 27 的组合物仍然达到 5.9N/mm 的剥离载荷, 而对比组合物的为 2.0N/mm。实际上, 当在 190°C 下, 将包括聚合物 27 的组合物涂敷在基于氢化 SBC 的未涂底漆的鞋底基质上时, 甚至达到 5.9N/mm 的剥离载荷。

实施例 4 (说明性实施例)

按照实施例 2 的说明, 在包括 100 份聚合物和 12.5 份聚丙烯 (Questron KA 805A) 的组合物中, 对 CD 聚合物 27 进行摸索试验。再

次将热熔粘合剂与系列申请 EP02016728.4 的粘合剂进行了比较。

当涂敷在基于氢化 SBC 的未涂底漆鞋底基质上时，甚至在低的涂敷温度下，用本发明的组合物得到了优异的剥离载荷，结果为：190°C 为 5.0N/mm（对比组合物为 3.2N/mm）；200°C 为 5.7N/mm（对比组合物为 3.8N/mm）；230°C 为 8.7N/mm（对比组合物为 4.4N/mm）。当涂敷在基于未氢化 SBC 的未涂底漆的鞋底基质上时，结果类似。