

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 51/00

C08F289/00 C09J151/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818329.0

[43] 公开日 2004 年 12 月 15 日

[11] 公开号 CN 1555396A

[22] 申请日 2002.9.19 [21] 申请号 02818329.0

[30] 优先权

[32] 2001.9.19 [33] EP [31] 01203566.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010686 2002.9.19

[87] 国际公布 WO2003/025036 英 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.18

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 A·V·迈克多 K·卢特斯

J·R·舒特

[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 邓毅

权利要求书 5 页 说明书 42 页 附图 9 页

[54] 发明名称 粘合剂组分和制造方法

[57] 摘要

这里公开了接枝了不饱和酸或酸酐如马来酸酐的树脂和低聚物材料和/或它们的结合物。该接枝材料可用于粘合剂配制料，特别地用于热熔粘合剂应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种组合物，它包括接枝了接枝单体的至少部分氢化的热聚合的含芳族烃的脂环族烃树脂，其中在接枝树脂中该接枝单体:树脂重量比低于 1:1。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中在接枝之前烃树脂含有低于 50%烯属质子。

3. 根据权利要求 2 的组合物，其中在接枝之前烃树脂含有低于 5%烯属质子。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其中在接枝之前烃树脂含有低于 1%烯属质子。

5. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中接枝单体是不饱和酸或酸酐或它们的衍生物。

6. 根据权利要求 5 的组合物，其中该接枝单体是马来酸酐。

7. 根据权利要求 1-4 的组合物，其中在接枝之前接枝单体具有烯键，通过该烯键使它接枝到烃树脂上。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中该烯键是 α,β 烯键和该接枝单体通过该 α,β 烯键接枝到该烃树脂上。

9. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中该接枝树脂基本上不含降冰片基酯基。

10. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中该接枝树脂包括单烷基琥珀酸，酸酐或它们的衍生物，或 β -烷基取代的丙酸或它的衍生物中的至少一种。

11. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，它包括：(i) 烃树脂和接枝单体的一种或多种反应产物；或(ii) 烃树脂和接枝单体的结合的一种或多种产物。

12. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中接枝烃树脂具有在 10°C 和 200°C 之间的软化点。

13. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中该接枝烃树脂

具有低于 120℃ 的 Tg。

14. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中在接枝树脂中的接枝单体:树脂重量比是在 1:100 和 1:2 之间。

15. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括 0.1 - 99wt%的具有选自环戊二烯和取代环戊二烯，C₅ 单体和 C₉ 单体中的单体单元的接枝低聚物。

16. 根据权利要求 15 的组合物，它包括 0.1 - 30 wt%接枝低聚物，后者具有选自(i)环戊二烯和取代环戊二烯，和(ii) C₉ 单体单元中的单体单元。

17. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括至少一种其它树脂，后者选自：脂族烃树脂，至少部分氢化的脂族烃树脂，脂族/芳族烃树脂，至少部分氢化的脂族芳族烃树脂，脂环族烃树脂，至少部分氢化的脂环族树脂，脂环族/芳族烃树脂，至少部分氢化的脂环族/芳族烃树脂，芳族烃树脂，至少部分氢化的芳族烃树脂，多萜树脂，萜烯-酚树脂，松香酯，松香酸，接枝了接枝单体的树脂，以及它们中的任何两种或多种的混合物。

18. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括至少一种聚烯烃。

19. 根据权利要求 18 的组合物，其中该聚烯烃是选自：聚乙烯，乙烯- α -烯烃(C₃-C₂₀)共聚物，聚丙烯，丙烯- α -烯烃(C₄-C₂₀)共聚物，聚丁烯，丁烯- α -烯烃(C₅-C₂₀)共聚物，聚异丁烯聚合物， α -烯烃-二烯烃共聚物，包括苯乙烯和共轭二烯的嵌段共聚物，以及它们中的两种或多种的混合物。

20. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括至少一种极性聚合物。

21. 根据权利要求 20 的组合物，其中极性聚合物是选自聚酯，聚酰胺，聚脲，聚碳酸酯，聚丙烯腈，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸甲酯，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，聚氯乙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚缩醛，乙烯-丙烯酸甲酯共聚物，乙烯-丙烯酸丁

酯共聚物，和它们中的两种或多种的混合物。

22. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括一种聚合物，后者包括乙烯或丙烯并具有大于 50% 的 CDBI 和低于 4 的多分散性。

23. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括至少一种蜡或油。

24. 根据前述权利要求中任何一项的组合物，进一步包括至少一种交联剂。

25. 让接枝单体与至少部分氢化的热聚合的含芳族烃的脂环族烃树脂接触的方法。

26. 根据权利要求 25 的方法，其中接枝单体是不饱和酸或酸酐或它们的衍生物。

27. 根据权利要求 26 的方法，其中该接枝单体是马来酸酐。

28. 根据权利要求 25-27 中任何一项的方法，其中在接枝之前烃树脂含有低于 50% 烯属质子。

29. 根据权利要求 28 的方法，其中在接枝之前烃树脂含有低于 5% 烯属质子。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中在接枝之前烃树脂含有低于 1% 烯属质子。

31. 根据权利要求 25-30 中任何一项的方法，其中在接枝之前接枝单体具有烯键，通过该烯键使它接枝到烃树脂上。

32. 根据权利要求 31 的方法，其中该烯键是 α,β 烯键和该接枝单体通过该 α,β 烯键接枝到该烃树脂上。

33. 根据权利要求 25-31 的方法，其中在反应混合物中接枝单体与烃树脂的重量比是低于 1:2。

34. 根据权利要求 25-33 中任何一项的方法，其中该接枝单体在自由基引发剂存在下接触该烃树脂。

35. 根据权利要求 34 的方法，其中自由基引发剂是选自：过氧化苯甲酰，过氧化二氯苯甲酰，过氧化二枯基，二叔丁基过氧化物，2,5-

二甲基-2,5-二(过氧苯甲酸酯)己炔-3, 1,4-双(叔丁基过氧基异丙基)苯, 月桂酰过氧化物, 叔丁基过乙酸酯, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷, 叔丁基过苯甲酸酯, 叔丁基过苯基乙酸酯, 叔丁基过异丁酸酯, 叔丁基过仲辛酸酯, 叔丁基过新戊酸酯, 枯基过新戊酸酯, 叔丁基氢过氧化物, 叔丁基过二乙基乙酸酯, 偶氮二异丁腈, 二甲基偶氮异丁酸酯, 和它们中的两种或多种的混合物。

36. 根据权利要求 34 或 35 的方法, 其中在反应混合物中自由基引发剂与接枝单体的重量比低于 1:2。

37. 根据权利要求 25-36 中任何一项的方法, 包括让烃树脂与接枝单体在溶剂存在下接触。

38. 让至少一种其它树脂与利用权利要求 25-37 中任何一项的方法所生产的产物相结合的方法。

39. 根据权利要求 38 的方法, 其中树脂选自: 脂族烃树脂, 至少部分氢化的脂族烃树脂, 脂族/芳族烃树脂, 至少部分氢化的脂族芳族烃树脂, 脂环族烃树脂, 至少部分氢化的脂环族树脂, 脂环族/芳族烃树脂, 至少部分氢化的脂环族/芳族烃树脂, 多萜树脂, 萜烯-酚树脂, 松香酯, 松香酸, 接枝树脂, 以及它们中的两种或多种的混合物。

40. 根据权利要求 25-37 的方法, 包括将具有选自环戊二烯和取代环戊二烯, C_5 单体, 和 C_9 单体中的单体单元的接枝低聚物与由权利要求 34-50 中任何一项的方法生产的产物相结合。

41. 将至少一种聚烯烃掺混到由权利要求 26-40 中任何一项的方法生产的产物中的方法。

42. 根据权利要求 41 的方法, 其中该聚烯烃是选自: 聚乙烯, 乙烯- α -烯烃(C_3 - C_{20})共聚物, 聚丙烯, 丙烯- α -烯烃(C_4 - C_{20})共聚物, 聚丁烯, 丁烯- α -烯烃(C_5 - C_{20})共聚物, α -烯烃-二烯烃共聚物, 包括苯乙烯和共轭二烯的嵌段共聚物, 以及它们中的两种或多种的混合物。

43. 根据权利要求 41 的方法, 其中聚烯烃是一种聚合物, 后者包括乙烯或丙烯并具有大于 50% 的 CDBI 和低于 4 的多分散性。

44. 根据权利要求 43 的方法，其中聚烯烃是极性聚合物。

45. 根据权利要求 44 的方法，其中极性聚合物是选自聚酯，聚酰胺，聚脲，聚碳酸酯，聚丙烯腈，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸甲酯，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，聚氯乙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚缩醛，乙烯-丙烯酸甲酯共聚物，乙烯-丙烯酸丁酯共聚物，和它们中的两种或多种的混合物。

46. 根据权利要求 25-45 中任何一项的方法，进一步包括掺混至少一种蜡或油。

47. 根据权利要求 25-46 中任何一项的方法，进一步包括将该烃树脂与其本身或结合了烃树脂的一种聚合物进行交联。

48. 包括基材的制品，该基材是选自：聚对苯二甲酸乙二醇酯，纸，回收纸，包括一种或多种聚烯烃的膜，薄纸板，回收薄纸板，其上有丙烯酸类清漆的基材，木材，玻璃，陶瓷，沥青，混凝土，和金属，其上粘附了粘合剂组合物的基材，包括权利要求 1-24 中任何一项的组合物的粘合剂组合物。

49. 包括由权利要求 25-47 中任何一项生产的产物的粘合剂材料的用途。

50. 热熔压敏材料，包括：

(a) 100 重量份的嵌段共聚物；

(b) 50-150 phr 的根据权利要求 1-17 中任何一项的树脂组合物；

和

(c) 至多 50 phr 的增量油。

粘合剂组分和制造方法

背景

本发明涉及接枝烃树脂和低聚物组合物，包括但不限于，引入了该接枝组合物的粘合剂和粘合剂组分，和制造和使用该组合物的方法。

较低分子量树脂(通常具有 400 到 1500 Mn 的分子量)用于许多应用，其中包括用于粘合剂的增粘剂，油墨添加剂，聚合物添加剂，路标树脂，纸上浆剂和管包裹材料。某些工业级的妥尔油松香酯(TORE)或萘烯酚醛树脂(TPR)用于改进乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)型热熔性粘合剂(HMA)的性能。然而，TORE 会在应用温度下遇到颜色不稳定性和气味产生。烃类树脂，特别地氢化脂环族树脂，在颜色稳定性和气味产生上是优异的，但是在常常使用 TORE 的极性表面如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和丙烯酸类清漆上不能显示出高的综合性能。该粘合剂工业已认识到这一问题，但是还无法解决它。因此，仍然需要具有增强的 HMA 性能但没有通常与 TORE 或 TPR 有关的不稳定性和气味产生的烃类树脂或粘合剂组分。

US 专利 4719260 公开了对基材如聚乙烯有改进的粘合性的热熔性粘合剂组合物，它包括含有聚丙烯的无定形聚合物和多环饱和脂族烃树脂和马来酸酐的接枝共聚物。它没有公开至少部分氢化的芳族烃树脂的使用。此外，一般已知的是，芳族树脂一般与饱和烃聚合物(如在 US 4719260 中公开的那些)不太相容，并且在粘合于基材如聚乙烯方面不能显示出相同的优点。

US 3161620 公开了让马来酸酐与热法生产的烃树脂反应的方法。它没有公开在与马来酸酐反应之前将树脂或低聚物至少部分地氢化。

EP 0088 510 公开了极性合成石油树脂。在其中公开的实施方案中，该环戊二烯低聚物混合物与羧酸或酸酐如邻苯二甲酸酐或马来酸酐反应和然后氢化。该反应是通过酸基与树脂低聚物的不饱和键反应，

因此在粘附处形成酯基来进行。所获得的树脂产物能够一般被分类为降冰片基酯。在其中公开的接枝材料被认为是通过不同的途径来生产的，即利用酸或酸酐的不饱和键加成到树脂上，后者优选是至少部分氢化的和更优选是基本上氢化的，如这里所定义。

在极性表面上烃树脂，尤其氢化芳族脂环族树脂的性能能够通过改性该树脂使之包含极性官能团来改进。将官能组分接枝到普通的烃树脂和/或树脂低聚物上和任选地将接枝树脂或接枝低聚物材料与另一种增粘树脂或其它粘合剂组分混合可以改进性能并提供与 TORE 和 TPR 相比的优点，当用于热熔和其它粘合剂配制料中时。尤其，申请人已经发现，引入了这些接枝组分的粘合剂材料与极性聚合物如 EVA 共聚物有改进的相容性并在难相处的基材如有涂层的包装表面上显示良好的性能。

概述

本发明的一个实施方案是一种组合物，它包括接枝了接枝单体的至少部分氢化的热聚合的含芳族烃的脂环族烃树脂，其中在接枝的树脂中该接枝单体:树脂重量比是低于 1:1。在接枝之前烃树脂优选含有低于 1% 烯属的质子。该组合物可以进一步包括 0.1 - 99wt% 的具有选自环戊二烯和取代环戊二烯， C_5 单体和 C_9 单体中的单体单元的接枝低聚物。该组合物可以进一步包括至少一种其它(未接枝的)树脂和/或聚烯烃。也可以包括其它添加剂，这取决于应用。

本发明的另一个实施方案是包括让接枝单体与至少部分氢化的热聚合的含芳族烃的脂环族烃树脂接触的方法，优选在自由基引发剂存在下。在接枝之前烃树脂优选含有低于 1% 烯属的质子。

附图的描述

图 1-6 说明了在含有接枝树脂的热熔粘合剂和含有其它树脂材料的热熔粘合剂之间有关聚乙烯和 PET 基材的对比性能。

图 7-12 说明了在含有包括接枝低聚物的树脂材料的热熔粘合剂和含有其它树脂材料的热熔粘合剂之间有关聚乙烯和 PET 基材的对比性能。

图 13-15 说明了在含有包括接枝低聚物的树脂材料的热熔粘合剂和含有其它树脂材料的热熔粘合剂之间有关丙烯酸类树脂涂敷的取向聚丙烯膜涂敷的薄纸板基材的对比性能。

图 16 说明了在包括含有变化量的乙酸乙烯酯的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的热熔粘合剂中接枝树脂对未接枝树脂和 TORE 的对比性能。

详细说明

接枝烃树脂

正如这里所使用，接枝烃树脂，低聚物，和/或树脂材料，或它们的结合物是指它们已经与接枝单体结合，接触，和/或反应。接枝是让烃树脂，低聚物和/或树脂材料与接枝单体结合，接触或反应的方法。在烃树脂，低聚物，和/或树脂材料，或它们的结合物上接枝以包括至少一些极性官能团可以生产出用于许多应用如粘合剂配制料，尤其 HMA 配制料的有用组分。这些配制料常常被设计来与极性聚合物，如 EVA，乙烯-丙烯酸甲酯(EMA)，聚丙烯酸酯(PA)，聚甲基丙烯酸酯(PMA)，乙烯-丙烯酸烷基酯一起使用并在极性基材，如 PET，回收纸，薄纸板，和丙烯酸类清漆上使用，且在其它基材如树木，玻璃，陶瓷，沥青，混凝土，和金属上也适用。

因此，本发明的实施方案包括接枝的和未接枝的烃树脂和低聚物以及它们的结合物和混合物。实施方案也包括，但不限于：粘合剂或粘合剂组分，包括(i)接枝烃树脂；(ii)接枝低聚物，(iii)接枝低聚物 + 未接枝的树脂，(iv)接枝烃树脂 + 未接枝树脂，(v)接枝烃树脂 + 未接枝的低聚物，(vi)接枝烃树脂+接枝低聚物，(vii)接枝低聚物 + 未接枝低聚物或(viii)接枝烃树脂+接枝低聚物 + 未接枝树脂以及由它们中的一种或多种组成的其它合适结合物。其中所述的实施方案也包括制造和使用前述材料的方法。

可以接枝的合适烃树脂包括：脂族烃树脂，至少部分氢化的脂族烃树脂，脂族/芳族烃树脂，至少部分氢化的脂族芳族烃树脂，脂环族烃树脂，至少部分氢化的脂环族树脂，脂环族/芳族烃树脂，至少部分氢化的脂环族/芳族烃树脂，至少部分氢化的芳族烃树脂，多萜树脂，

萘烯-酚树脂，以及它们中的两种或多种的混合物。松香酯也可以接枝。优选，该树脂是至少部分氢化的，更优选基本上氢化的，和更优选包括芳族单体。

在一个实施方案中，该树脂包括通过双环戊二烯(DCPD)或取代DCPD的热聚合生产的烃树脂，它可以进一步包括如后面所述的脂族或芳族单体。在优选的实施方案中，通过双环戊二烯DCPD或取代的DCPD和C₉单体的热聚合所生产的烃树脂含有在最终树脂产品中的低于10%的芳族化合物。

接枝低聚物

另一个实施方案是包括接枝低聚物(二聚物，三聚物，四聚物，五聚物，六聚物和任选七聚物和八聚物)的材料，优选从沸点在30-210℃范围内的石油馏分形成。该低聚物能够从任何合适的工艺形成并且常常是作为树脂聚合反应的副产物而产生，不论以热方式或催化方式。该低聚物可以从其中合适DCPD，C₅和/或C₉单体原料(如下所述)进行低聚和然后接枝的过程所形成。合适低聚物料流具有在130-500之间，更优选在130-410，更优选在130-350，更优选在130-270之间，更优选在200-350之间，和更优选在200-320之间的分子量(Mn)。

在一个实施方案中，该低聚物包括环戊二烯和取代的环戊二烯单体和可以进一步包括C₉单体。在另一个实施方案中，该低聚物包括C₅单体和可以进一步包括C₉单体。其它单体也可以存在，其中包括C₄-C₆单-和二-烯烃和萘烯。该低聚物也可以包括单独的C₉单体。在各实施方案中，优选的是，在接枝上接枝单体之前，该低聚物是至少部分氢化的，更优选基本上氢化的。合适各环戊二烯和取代的环戊二烯单体(包括DCPD)，C₉单体和C₅单体的特定例子描述如下。合适的低聚物也可包括如这里所述的两种或多种优选的低聚物材料的混合物。

在优选的实施方案中，该烃树脂和/或低聚物具有1-60%，更优选1-40%，更优选1-20%，更优选1-15%，更优选10-20%，更优选15-20%，更优选1-10%，和更优选5-10%的芳烃含量，其中芳烃含量的任何上

限和任何下限可以对于优选的芳烃含量范围而组合。在一个实施方案中,需要接枝的烃树脂具有 10-200℃,更优选 10-160℃,更优选 60-130℃,更优选 90-130℃,更优选 80-120℃,更优选 80-150℃,和优选 90-110℃的软化点,其中软化点的任何上限和任何下限可以对于优选的软化点范围而组合。软化点(℃)优选根据 ASTM E-28(1996 修订)作为环球式软化点来测量。

正如这里所使用的,芳烃含量和烯烃含量是由 $^1\text{H-NMR}$ 测量,直接从具有大于 300MHz,最优选 400 MHz(频率当量)的电场强度的分光光度计的 $^1\text{H NMR}$ 谱测得。芳烃含量是芳族质子对质子总数的积分。烯烃质子或烯属质子含量是烯属质子对质子总数的积分。

该树脂和/或低聚物优选是至少部分氢化的和更优选基本上氢化的。正如这里所使用的,至少部分氢化的是指该材料含有低于 90%烯属质子,更优选低于 75%烯属质子,更优选低于 50 %烯属质子,更优选低于 40 %烯属质子,更优选低于 25 %烯属质子,更优选低于 15 %烯属质子,更优选低于 10 %烯属质子,更优选低于 9 %烯属质子,更优选低于 8 %烯属质子,更优选低于 7 %烯属质子,和更优选低于 6 %烯属质子。正如这里所使用的,基本上氢化是指,在氢化之后(和在与该接枝单体反应之前),该材料含有低于 5%烯属质子,更优选低于 4 %烯属质子,更优选低于 3 %烯属质子,更优选低于 2 %烯属质子,更优选低于 1 %烯属质子,更优选低于 0.5 %烯属质子,更优选低于 0.1%烯属质子,和更优选低于 0.05%烯属质子。氢化的程度典型地进行到最大程度减少和优选避免芳族键的氢化。在其中树脂和/或低聚物基本上氢化的优选实施方案中,可以相信该接枝单体附加于树脂/低聚物主链上,与形成(树脂/低聚物和接枝单体的)共聚物不同,因为在基本上氢化的树脂/低聚物上的末端烯键的缺乏(这可由优选的低的烯属质子测量结果来证明)。

正如所规定的,该树脂和低聚物优选包括一种或多种芳族单体。下面的数据提示了芳族材料在包括含有芳族烃的接枝材料的粘合剂中得到更好的性能。另外,某些接枝单体,如马来酸酐,在含芳族烃的

材料中具有良好的溶解度，这或许使得有更均匀的反应相和可能避免在接枝反应过程中产生不希望有的副产物。

接枝单体

优选的接枝单体包括含有至少一个烯键和至少一种极性基团如羰基的任何不饱和有机化合物，它包括不饱和酸和酸酐和它们的衍生物。优选地，该有机化合物含有与羰基(-C=O)共轭的烯属不饱和键和优选含有至少一个 α,β 烯炔键。例子包括羧酸类，酰卤或酸酐，酚类，醇类(一元醇，二元醇，和多元醇)，醚类，酮类，烷基和芳族基胺类(包括多胺)，腈类，亚胺类，异氰酸酯类，氮化合物，卤化物和它们的结合物和衍生物。代表性的酸和酸衍生物包括羧酸类，酸酐类，酰卤类，酯类，酰胺类，酰亚胺类和它们的盐，包括金属和非金属盐物质。例子包括马来酸，富马酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，乌头酸，柠康酸，himic 酸，四氢化邻苯二甲酸，巴豆酸， α -甲基巴豆酸，和肉桂酸。马来酸酐是特别优选的接枝单体。具体的例子包括，衣康酸酐，柠康酐，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸缩水甘油酯，马来酸单乙基酯，马来酸二乙酯，马来酸二丁酯，富马酸单甲基酯，富马酸二甲基酯，衣康酸单甲基酯，衣康酸二乙基酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，马来酸单酰胺，马来酸二酰胺，苹果酸-N-单乙基酰胺，马来酸-N,N-二乙基酰胺，马来酸-N-单丁基酰胺，马来酸-N,N-二丁基酰胺，富马酸单酰胺，富马酸二酰胺，富马酸-N-单丁基酰胺，富马酸-N,N-二丁基酰胺，马来酰亚胺，N-丁基马来酰亚胺，N-苯基马来酰亚胺，丙烯酸钠，甲基丙烯酸钠，丙烯酸钾和甲基丙烯酸钾。优选的接枝单体包括酸，酸酐，醇类，酰胺，和酰亚胺。

烃树脂生产

烃树脂是大家所熟知的并通过例如各种原料的 Friedel Crafts 聚合反应来生产，它可以是纯单体原料或含有各种不饱和物质的混合物的炼油厂料流。一般而言，该原料越纯，聚合就越容易。例如纯苯乙烯，纯 α -甲基苯乙烯和它们的混合物比 C_8/C_9 炼油厂料流更容易聚合。

类似地，纯或浓缩的戊间二烯比 C_4 - C_6 炼油厂料流更容易聚合。然而，这些纯单体比生产炼油厂料流的成本更高，后者常常是大型炼油厂工艺的副产品。

脂族烃树脂能够通过含有 C_4 、 C_5 和 C_6 链烷属烃，烯烃，和共轭烯烃(这里称作 C_5 单体)的裂化石油原料的阳离子聚合来制备。这里所使用的 C_5 单体优选排除了通过如下所述的热浸泡所除去的 DCPD 单体。这些单体料流包括阳离子和热可聚合的单体，如丁二烯，异丁烯，1,3-戊二烯(戊间二烯)连同 1,4-戊二烯，环戊烯，1-戊烯，2-戊烯，2-甲基-1-戊烯，2-甲基-2-丁烯，2-甲基-2-戊烯，异戊二烯，环己烯，1,3-己二烯，1,4-己二烯，环戊二烯，和双环戊二烯。为了获得这些 C_5 单体原料，该炼油厂料流优选通过分馏和处理来提纯以除去杂质。在一些实施方案中，该 C_5 单体原料流可以包括至少一些环戊二烯(CPD)和取代的环戊二烯(例如，甲基环戊二烯)组分。这些组分任选地通过热浸泡来与 C_5 单体料流分离，其中 C_5 单体原料流被加热至 100°C 和 150°C 之间的温度保持 0.5 到 6 小时，随后分离 DCPD 单体，将 C_5 单体料流中环戊二烯或双环戊二烯的含量降低到优选低于 2 wt%。低温热浸泡是优选的，以便限制环状二烯烃(环戊二烯和甲基环戊二烯)与 C_5 线性共轭二烯(异戊二烯和戊二烯 1,3-顺式-和反式-)的共二聚。该热浸泡步骤优选使环戊二烯和取代环戊二烯发生二聚，使得从 C_5 单体料流中的分离变得更容易。在分馏之后和，如果进行的话，热浸泡之后，该原料优选进行蒸馏以除去环状共轭的二烯烃，它是凝胶前体(环戊二烯和甲基环戊二烯是作为二聚物，三聚物等被除去)。

C_5 单体料流的一个例子是在 -10°C 至 100°C 范围内沸腾的蒸汽裂化石油料流。 C_5 单体原料的商业样品的例子包括从 Lyondell Petrochemical Company, Houston, Tex. 获得的石脑油石油 3 戊间二烯(Naphtha Petroleum 3 Piperylenes)，规则的戊间二烯浓缩物或超级戊间二烯浓缩物，两者从 Shell Nederland Chemie B. V., Hoogvilet, 荷兰获得。

该树脂聚合原料也可包括 C_8 - C_{10} 芳族单体(这里称作 C_9 单体)，如

苯乙烯, 茛, 苯乙烯的衍生物, 茛的衍生物, 和它们的结合物。特别优选的芳族烯烃包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 对甲基苯乙烯, 茛, 甲基茛和乙烯基甲苯。C₉单体料流的一个例子是在-10℃至 210℃(135℃至 210℃, 如果 C₅单体和 DCPD 组分不存在)范围内沸腾的蒸汽裂化石油料流。商品 C₉单体原料的例子包括从 Lyondell Petrochemical Company, Houston, Tex.获得的 LRO-90, 从 DSM, Geleen, 荷兰获得的 DSM C₉ Resinfeed Classic, 从 Dow Chemical Company of Midland, Mich.获得的 RO-60 和 RO-80, 和从 Dow Chemical Company of Terneuzen, 荷兰获得的 Dow Resin Oil 60-L。

除了反应活性组分外, 在原料中非可聚合的组分包括饱和烃类如戊烷, 环戊烷, 或 2-甲基戊烷, 它们能够与不饱和组分共蒸馏。这些单体原料能够与其它 C₄或 C₅烯烃或二聚物共聚合。然而, 该原料优选被提纯以除去不利地影响该聚合反应的或在最终树脂中引起不希望有的颜色的不饱和物质(例如, 异戊二烯)。这通常伴随有分馏。在一个实施方案中, 聚合反应是通过使用 Friedel-Crafts 聚合催化剂如负载或未负载的路易斯酸(例如, 三氟化硼(BF₃), 三氟化硼的配合物, 三氯化铝(AlCl₃), 三氯化铝的配合物或烷基铝卤化物, 特别地氯化物)来进行。Friedel-Crafts 聚合的合适反应条件包括-20℃到 100℃的温度, 100到 2000kPa 的压力。在一个实施方案中, C₅和 C₉单体通过此类方法来聚合。

典型地, 该原料流包括 20-80 wt%单体和 20-80 wt%溶剂。优选, 该原料流包括 30-70 wt%单体和 30-70 wt%的溶剂。更优选, 该原料流包括 50-70 wt%单体和 30-50 wt%的溶剂。溶剂可以包括芳族溶剂, 它可以是甲苯, 二甲苯, 其它芳族溶剂, 脂族溶剂和/或它们中的两种或多种的混合物。溶剂优选被回收。溶剂可以包括原料的不可聚合的组分。溶剂一般含有低于 250 ppm 水, 优选低于 100 ppm 水, 和最优选低于 50 ppm 水。

在另一个实施方案中, 该原料流包括 30-95 wt%的 C₅单体, 如上所述, 和 5-70 wt%的共原料(co-feed), 后者包括选自纯单体, C₉单体,

和萜烯类中的至少一种。优选地，该原料流包括约 50-85 wt% 的 C₅ 单体和约 15-50 wt% 的共原料，后者包括选自纯单体，C₉ 单体，和萜烯类中的至少一种。

典型地，所获得的烃树脂具有 400-3000 的数均分子量(Mn)，500-6000 的重均分子量(Mw)，700-15,000 的 Z 均分子量(Mz)和在 1.5 和 4 之间的以 Mw/Mn 测量的多分散性(PD)。正如在这里所使用的，分子量(数均分子量(Mn)，重均分子量(Mw)，和 Z 均分子量(Mz))通过使用装有差示折光率检测器的 Waters 150 Gel 凝胶渗透色谱由尺寸排阻色谱法测量并使用聚苯乙烯标准物来校正。样品在四氢呋喃(THF)(45℃)中流动。分子量以苯乙烯-当量的分子量来报道并一般是以 g/mol 测量。

该单体原料能够与作为链转移剂的 C₄ 或 C₅ 烯烃或它们的烯属二聚物一起共聚合。至多 40 wt%，优选至多 20 wt% 的链转移剂可以被添加进去以获得具有比单独使用单体原料制得的树脂更低和更窄的分子量分布的树脂。链转移剂通过以一种方式终止该链来停止正在生长的聚合物链的增长，该方式可以再生聚合物引发位点。在这些反应中用作链转移剂的组分包括但不限于，2-甲基-1-丁烯，2-甲基-2-丁烯或这些物质的二聚物或低聚物。该链转移剂能够以纯净形式或稀释在溶剂中后被添加到该反应中。

DCPD 树脂和/或它的低聚物(也称作 CPD 低聚物)可以通过包括 DCPD 和/或取代 DCPD 的不饱和单体的原料的热聚合来获得。在一个实施方案中，该原料也包括前面描述的芳族单体。在该实施方案中，(a)DCPD 料流，优选含有环戊二烯的二聚物和共二聚物和它的甲基衍生物的在 80-200℃ 范围内，更优选在 140℃ - 200℃ 范围内沸腾的蒸汽裂化石油馏分，与(b)C₉ 单体，优选包含 α-甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，茚和甲基茚以及其它 C₉ 和 C₁₀ 芳族烃的在 150-200℃ 范围内沸腾的蒸汽裂化馏出物，按照 90:10 到 50:50 的重量比(a:b)的混合物，在 980 kPa 到 2000 kPa(更优选 $9.8 \times 10^5 - 11.7 \times 10^5$ Pa)的压力下在间歇聚合反应器中加热到 160-320℃，保持 1.2 到 4 小时，更优选 1.5 到 4 小时。当低

聚合物的包含是所不想望的时，所获得的聚合产物可以蒸汽抽提以除去惰性，未反应的，和低分子量的低聚组分，得到具有在 80-120℃范围的软化点的树脂。

在一个实施方案中，该树脂优选通过包含前面所述的 C₅ 单体和 C₉ 单体的原料的热聚合来获得或从该原料形成。在该实施方案中，(a) C₅ 单体，优选含有 C₅ 单体的在 80-200℃范围内沸腾的蒸汽裂化石油馏分，与(b)C₉ 单体，优选包含 α-甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，茚和甲基茚以及其它 C₈-C₁₀ 芳族烃的在 150-200℃范围内沸腾的蒸汽裂化馏出物，按照 90:10 到 50:50 的重量比(a:b)的混合物，在 980 kPa 到 2000 kPa(更优选 $9.8 \times 10^5 - 11.7 \times 10^5$ Pa)的压力下在间歇聚合反应器中加热到 160-320℃，保持 1.2 到 4 小时，更优选 1.5 到 4 小时。当低聚物的包含是所不想望的时，所获得的聚合产物可以进行蒸汽抽提以除去惰性，未反应的，和低分子量的低聚组分，得到具有在 80-120℃范围的软化点的树脂。

该聚合过程的产物包括树脂和包括原料单体的低聚物(二聚物，三聚物，四聚物，五聚物，和六聚物，和任选的七聚物和八聚物)的低聚物副产物。在后面使用的树脂材料是指该树脂，该低聚物，或两者的混合物。在其中低聚物副产物是从 DCPD 和取代 DCPD 的热聚合获得的实施方案中，低聚物典型地是有较低量的无环 C₅ 二烯烃如戊二烯-1,3 和异戊二烯的由 CPD 和甲基-CPD 的(优选如下所述加以氢化的) Diels Alder 三聚物和四聚物组成的复杂混合物。

该树脂材料然后优选被氢化以减少着色和改进颜色稳定性。能够使用用于催化氢化树脂材料的任何已知工艺。尤其在 US 5171793, US 4629766, US 5502104 和 US 4328090 和 WO 95 / 12623 中公开的工艺是合适的。通用的氢化处理条件包括在约 100-350℃的温度范围内的和在 5 大气压(506kPa)和 300 大气压(30390 kPa)氢气(和甚至高达 400 大气压氢气)之间，例如，10-275 大气压(1013-27579 kPa)的压力下的反应。在一个实施方案中，温度是在 180-330℃范围和压力是在 15195-20260 kPa 氢气范围。在标准条件(25℃，1 大气压(101 kPa)压

力)下被加入到反应器中的氢气与原料体积比典型地是 20:1-200:1; 对于水白树脂, 100:1-200:1 是优选的。氢化产物可以被抽提以除去低分子量副产品和任何溶剂。这一低聚副产物是在 250-400℃ 之间沸腾的和优选基本上被氢化的低粘度几乎无色的液体。

树脂材料的氢化可以利用间歇方式或更通常地连续过程, 由熔体或溶液型工艺来进行。用于烃树脂的氢化中的催化剂典型地是以 6, 8, 9, 10 或 11 族元素为基础的负载单金属和双金属催化剂体系。催化剂如在载体上的镍(例如, 在矾土上的镍, 在炭上的镍, 在硅石上的镍, 在硅藻土上的镍, 等等), 在载体的钨(例如, 在硅石上的钨, 在炭上的钨, 在氧化镁上的钨, 等等)和在载体上的铜和/或锌(例如在铜/或锰氧化物上的亚铬酸铜, 在矾土上的铜和锌, 等等)是优良的加氢催化剂。该载体材料典型地是由此类多孔性无机耐热氧化物组成, 如硅石, 氧化镁, 硅石-氧化镁, 二氧化锆, 硅石-二氧化锆, 二氧化钛, 硅石-二氧化钛, 矾土, 硅石-矾土, 矾土-硅酸盐, 等等, 其中含有 γ -矾土的载体是高度优选的。优选地, 该载体基本上不含晶体分子筛材料。前述氧化物的混合物也可以考虑, 尤其当尽可能均匀地制备时。有用的载体材料包括在 US 专利 No 4686030, 4846961, 4500424, 和 4849093 中公开的那些。合适载体包括矾土, 硅石, 碳, MgO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ 或它们的混合物。

用于氢化该树脂材料的另一个合适工艺已描述在 EP 0082726 中。EP 0082726 描述了通过使用在 γ -矾土载体上的镍-钨催化剂进行催化或热氢化的工艺, 其中氢气压力是 1.47×10^7 - 1.96×10^7 Pa 和该温度是在 250-330℃ 范围内。在氢化之后, 反应器混合物可以进行闪蒸和进一步分离以回收氢化树脂材料。在一个实施方案中, 蒸汽蒸馏可能用于分离该低聚物和优选在不超过 325℃ 树脂温度的情况下来进行。

在一个实施方案中, 该催化剂包括镍和/或钨, 以及含有在选自矾土或硅石载体中的一种或多种载体上的选自钨和/或钨中的一种或多种, 其中在载体上的氧化镍和/或氧化钨的量是 2-10 wt%。在制备之后在载体上的钨或钨氧化物的量是 5-25 wt%。优选, 该催化剂含有 4-7

wt%氧化镍和 18 - 22 wt%氧化钨。这一工艺和合适催化剂已更详细地描述在 US 专利 5820749 中。在另一个实施方案中，该氢化可以通过使用在 US 专利 4629766 中描述的工艺和催化剂来进行。尤其，在 γ -矾土上的镍-钨催化剂是优选的。

在一个实施方案中，该低聚物在氢化之前从树脂中抽提出来。在该实施方案中，低聚物优选在接枝之前被氢化。在另一个实施方案中，该低聚物是与树脂一起被氢化然后从该树脂中抽提出来，得到氢化树脂和氢化低聚物。在另一个实施方案中，低聚物中的至少一些在氢化之前被抽提出来和在氢化之后至少一些氢化低聚物被抽提出来。在又一个实施方案中，该氢化树脂/低聚物产物可以一起作为如下所述的单种混合物来进一步加工。在又一个实施方案中，该低聚物能够从任何合适的来源物形成并在接枝之前进行氢化(如果需要的话)，因此在接枝之前的低聚物典型地是至少部分氢化的和优选基本上氢化的。

接枝该树脂材料

所获得的树脂材料，优选从例如以上所述的方法形成的树脂材料中的至少一部分然后与接枝单体掺混和/或接触，典型地在合适反应条件下和在合适混合器中。在优选的实施方案中，该反应是在没有显著剪切作用的情况下进行。根据前述所述的实施方案，该树脂和低聚物可以分别地或同时接枝，和如果分别地接枝，则接枝了的低聚物任选与该接枝树脂，未接枝树脂，或如下所述的任何另一种合适树脂，粘合剂组分或组合物再混合。

接枝单体的接枝优选是在选自有机过氧化物，有机过酯，和偶氮化合物中的自由基引发剂存在下进行。此类化合物的例子包括过氧化苯甲酰，过氧化二氯苯甲酰，过氧化二枯基，二叔丁基过氧化物，2,5-二甲基-2,5-二(过氧苯甲酸酯)己炔-3，1,4-双(叔丁基过氧基异丙基)苯，月桂酰过氧化物，叔丁基过乙酸酯，2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3，2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷，叔丁基过苯甲酸酯，叔丁基过苯基乙酸酯，叔丁基过异丁酸酯，叔丁基过仲辛酸酯，叔丁基过新戊酸酯，枯基过新戊酸酯，叔丁基氢过氧化物，叔丁基过二乙

基乙酸酯，偶氮二异丁腈，和二甲基偶氮异丁酸酯。该过氧化物优选是在 160℃ 下具有约 6 分钟的半衰期，形成挥发性非芳族分解产物和最大程度减少颜色形成的那些。优选的过氧化物包括二叔丁基过氧化物和 2,5 二甲基-2,3-二(叔丁基过氧基)己烷。所掺混进去的过氧化物的量典型地取决于接枝单体的重量。在一个实施方案中，在反应混合物中接枝单体:过氧化物的重量比可以是在 1 和 20 之间，更优选在约 1 和 10 之间，更优选在约 1 和约 5 之间，和甚至更优选约 4。

该接枝单体可以在 50-200℃ 之间，更优选在 70-150℃ 之间，更优选在 70-125℃ 之间，更优选在 140-180℃ 之间，更优选在 140-180℃ 之间，更优选在 155-165℃ 之间或在 165-175℃ 之间的温度和典型一个大气压的压力(如果需要可以使用更高的压力)下与树脂材料掺混。在另一个优选实施方案中，该接枝反应是在大于 90℃，更优选在 90℃ 和上面描述的任何温度限度之间，更优选在 90℃ 和 150℃ 之间，更优选在 90℃ 和 145℃ 之间的温度下进行。通常，反应温度的下限受到树脂的软化点控制，而这对于在高于所要接枝的材料的软化点的温度下进行接枝反应是优选的。

该接枝单体可以被掺混进去，使得在反应混合物中接枝单体:树脂材料的重量比是低于 1，更优选低于 0.5，更优选低于 3:10 和更优选低于 3:20。在优选的实施方案中，反应混合物被维持在均匀状态下。反应混合物优选加以搅拌或剧烈搅拌。该自由基引发剂与树脂材料-接枝单体反应混合物是在一次添加中或优选在反应过程中以连续或半连续方式进行掺混。在反应区中的停留时间优选是低于 75 分钟，更优选低于 60 分钟，更优选在 10-60 分钟之间，更优选在 30-60 分钟之间。

在仅仅低聚物被接枝的实施方案中，反应温度优选是在 50-200℃ 之间，更优选在 70-150℃ 之间，更优选在 70-125℃ 之间，更优选在 140-180℃ 之间，更优选在 140-180℃ 之间，更优选在 155-165℃ 之间，和更优选约 160℃。在另一个实施方案中，该反应温度是 170-185℃。在另一个优选实施方案中，该接枝反应是在大于 90℃，更优选在 90℃ 和上面描述的任何温度限度之间，更优选在 90℃ 和 150℃ 之间，更

优选在 90℃ 和 145℃ 之间的温度下进行。其它优选的范围可以包括在这一段落中描述的任何上下限温度。

接枝单体的添加量典型地取决于低聚物的量。优选，该低聚物：接枝单体摩尔比是在 5 和 0.2 之间，更优选在 2 和 0.5 之间，更优选在约 1.5 和 0.67 之间和更优选约 1。其后，该未接枝的低聚物是从产物中抽提出来和任选再循环到该反应区中。所生产的接枝低聚物一般具有在 0-120℃ 之间，更优选在 25-120℃ 之间，更优选在 50-120℃ 之间和甚至更优选在 80-110℃ 之间的软化点和 4-10 加德纳(Gardner)的色值。这里使用的加德纳色值是通过使用 ASTM D-6166 测量的。接枝低聚物产物可然后再与树脂(接枝或未接枝的)(该产物是从该树脂衍生的)掺混或其它树脂，聚合物，和/或其它材料掺混并配制成粘合剂材料。

在仅仅树脂被接枝的实施方案中，反应温度优选是在 50-200℃ 之间，更优选在 70-150℃ 之间，更优选在 70-125℃ 之间，更优选在 140-180℃ 之间，更优选在 140-180℃ 之间，更优选在 165-175℃ 之间，和更优选约 170℃。在另一个实施方案中，该接枝反应优选在 170-185℃ 之间进行。在另一个优选实施方案中，该接枝反应是在大于 90℃，更优选在 90℃ 和上面描述的任何温度限度之间进行。接枝单体的添加量典型地取决于树脂的量。在反应混合物中单体:树脂重量比优选是低于 1:5，更优选低于 1:10，更优选低于 1:20，和甚至更优选约 1:40。一般，该接枝使树脂的软化点提高了低于 10℃，更优选低于 5℃ 并生产出具有在 1-6 加德纳之间的色值的接枝树脂。

在另一个实施方案中，该低聚物没有从树脂产物中抽提，并且树脂和低聚物同时被接枝。反应条件类似于前面对于接枝该树脂所描述的那些条件，但是接枝单体:树脂材料重量比一般保持低于 0.5，更优选在低于 0.25 和更优选低于 3:20。在接枝完成之后，如果需要的话该材料可以进一步抽提以得到具有所需软化点的树脂和/或除去未反应的低聚物。如果需要，该接枝低聚物从该接枝树脂中的分离也可以进行，但是该产物无需进一步处理就可以使用。在包括接枝树脂和接枝

低聚物的实施方案中，在树脂材料中接枝低聚物：接枝树脂的重量比是大于 0.005，更优选大于 0.01，更优选大于 0.02，更优选大于 0.05，和更优选大于 0.1。

树脂材料的接枝也能够利用溶液途径来进行，其中该树脂材料被分散在溶剂中并与接枝单体掺混，接触和/或反应。另外或此外，在添加到树脂材料中之前，该接枝单体能够分散在溶剂中。这些途径允许使用较低的反应温度(低到 80℃ 或 100℃)和允许在较低反应温度下具有 6 分钟的半衰期的不同过氧化物的选择。合适溶剂包括，但不限于，脂族溶剂，脂环族溶剂，芳族溶剂，和芳族-脂族溶剂。典型实例包括苯，甲苯，二甲苯，氯苯，正戊烷，正己烷，正庚烷，正辛烷，正癸烷，异庚烷，异癸烷，异辛烷，环己烷，烷基环己烷，和这些中的两种或多种的结合物。

可以相信，该接枝单体通过接枝单体的烯键如 α,β 烯键被接枝到树脂材料上。可以相信，通过利用这一途径来接枝该低聚物，在接枝的树脂材料中降冰片基酯基的形成最大程度地减少和优选得以避免。因此，所形成的接枝树脂材料基本上不含降冰片基酯基，即，它优选含有低于 0.5 wt% 降冰片基酯基，更优选低于 0.1 wt%，更优选低于 0.05 wt%，更优选低于 0.01 wt%。所形成的接枝低聚物和/或接枝树脂优选是(i)单烷基琥珀酸，它的酸酐或衍生物，或(ii) β -烷基取代的丙酸或它的衍生物当中的至少一种。树脂材料和接枝单体的反应产物或树脂材料和接枝单体的结合的产物也可包括接枝单体的一些低聚物，它在配制最终组合物之前可以被除去或不被除去。

所获得的接枝树脂材料优选具有在 15-210℃，更优选 15-170℃，更优选 65-140℃，更优选 65-130℃，更优选 80-120℃，更优选 90-110℃，和更优选在约 85-110℃ 之间的软化点。该接枝树脂材料优选具有低于 120℃，更优选低于 110℃，更优选在 25-100℃ 之间，更优选在 60-100℃ 之间，更优选在 60-80℃ 之间，和更优选在 35-70℃ 之间的玻璃化转变温度(Tg)。差示扫描量热法(DSC, ASTM D 341-88)用于测量 Tg。所形成的接枝树脂材料优选具有大于 10，更优选大于 12，更

优选大于 15, 更优选大于 16, 更优选大于 17, 更优选大于 18, 更优选大于 19, 更优选大于 20, 更优选大于 25 的皂化值(mg KOH / g 树脂材料)。所形成的接枝树脂材料优选具有大于 10, 更优选大于 15, 更优选大于 16, 更优选大于 17, 更优选大于 18, 更优选大于 19, 更优选大于 20, 和更优选大于 25 的酸值。

在一个实施方案中, 该接枝树脂材料具有在 50 和 0.5 之间, 更优选在 10 和 2 之间, 更优选在 5 和 2 之间, 更优选在 1.5 和 0.67 之间, 和更优选约 1 的树脂材料:接枝单体摩尔比率。在一些实施方案中, 在接枝树脂产物中接枝单体:树脂的重量比优选是低于 1, 在其它实施方案中是在 0.001 和 1 之间, 在其它实施方案中是在 0.01 和 1 之间, 在其它实施方案中是在 0.02 和 1 之间, 在其它实施方案中是在 0.1 和 1 之间, 在其它实施方案中是在 0.33 和 1 之间, 和在其它实施方案中是在 0.01 和 0.3 之间, 和在其它实施方案中是在 0.1 和 0.2 之间。

树脂共混物

包含在此所述的接枝树脂材料的树脂共混物包括以下两者: (i) 部分接枝的树脂材料流, 其中在具体料流中的树脂材料的仅仅一部分被接枝(导致形成接枝和未接枝树脂材料的混合物); 和, (ii) 部分地或完全地接枝的树脂材料流与另一种增粘树脂的共混物。其它增粘树脂的合适例子包括: 脂族烃树脂, 至少部分氢化的脂族烃树脂, 脂族/芳族烃树脂, 至少部分氢化的脂族芳族烃树脂, 脂环族烃树脂, 至少部分氢化的脂环族树脂, 脂环族/芳族烃树脂, 至少部分氢化的脂环族/芳族烃树脂, 芳族烃树脂, 至少部分氢化的芳族烃树脂, 多萜树脂, 萜烯-酚树脂, 松香酯, 松香酸, 接枝了接枝单体的树脂, 以及它们中的任何两种或多种的混合物。合适的树脂也包括具有极性官能团的其它树脂, 不论是否通过这里所述的工艺或通过其它合适工艺来生产。

例如, 一个实例是包括 0.1-99 wt% 的接枝树脂材料和 1-99.9 wt% 的其它树脂的组合物。其它实例包括 0.1-50 wt% 的接枝树脂材料, 0.1-30 wt% 的接枝树脂材料, 0.1-20 wt% 的接枝树脂材料, 1-25 wt% 的接枝树脂材料, 1-15 wt% 的接枝树脂材料, 1-10 wt% 的接枝树脂材

料, 5-10 wt%的接枝树脂材料, 和 10-30 wt%的接枝材料。

在优选的实施方案中, 该树脂材料包括接枝树脂和接枝低聚物, 在一些实例中包括 0.1 - 50 wt%的接枝低聚物, 更优选 0.1 - 30 wt%的接枝低聚物, 更优选 0.1 - 20 wt%的接枝低聚物, 更优选 0.1 - 10 wt%的接枝低聚物, 更优选 1 - 30 wt%的接枝低聚物, 更优选 1 - 20 wt%的接枝低聚物, 和更优选 1 - 10 wt%的接枝低聚物, 以树脂材料的总重量为基础计。优选的范围还包括在这一段落中描述的任何上下限。

一个实例是包括至少两种烃树脂的组合物, 其中该树脂的至少一种是接枝了接枝单体的接枝树脂材料和另一种树脂是未接枝的石油烃树脂。“至少两种烃树脂”也包括烃树脂的实例, 其中全部树脂分子中的仅仅一部分已经接枝了接枝单体。尽管基础树脂组分可以相同, 但是在树脂组合物中可以有两种树脂-一种接枝的和一种未接枝的树脂。该实例可以包括至少两种烃树脂, 其中该基础树脂组分是不同的, 例如 C₅/C₉树脂和接枝的 CPD/C₉树脂。其它例子包括这里所述的未接枝的树脂和接枝的树脂材料的任何结合物。例如, 合适的石油烃树脂: 脂族烃树脂, 至少部分氢化的脂族烃树脂, 脂族/芳族烃树脂, 至少部分氢化的脂族芳族烃树脂, 脂环族烃树脂, 至少部分氢化的脂环族树脂, 脂环族/芳族烃树脂, 至少部分氢化的脂环族/芳族烃树脂, 芳族烃树脂, 至少部分氢化的芳族烃树脂, 多萜树脂, 萜烯-酚树脂。能够对树脂混合物进行评价以测定它的接枝单体物质, 而 FTIR(Fourier Transform Infrared)分析是测定在树脂混合物中存在的接枝单体的类型的优选方法。

该接枝单体可以包括后面提到的那些单体中的任何一种, 但是优选的接枝单体包括醇, 酸, 酰亚胺, 酰胺和酸酐, 和它们的衍生物, 以及接枝单体与树脂(既包括该接枝树脂又包括未接枝的石油烃树脂)的摩尔比率优选是低于 1.33, 更优选在 0.001 和 1.66 之间, 更优选在 0.001 和 1.33 之间, 更优选在 0.001 和 1.25 之间, 更优选在 0.001 和 1.2 之间, 更优选在 0.001 和 1.1 之间, 更优选在 0.01 和 1 之间, 更优选在 0.02 和 1 之间, 更优选在 0.33 和 1 之间, 和在另一个实施方案中

优选在 0.01 和 0.33 之间。在具体的实施方案中，该接枝单体是酸或酸酐，以及在树脂混合物中接枝单体与至少两种烃树脂的摩尔比率是在 1:4 和 1:20 之间。在另一个实施方案中，接枝单体是醇，在所获得的混合物中接枝单体与至少两种烃树脂的摩尔比率是为 5:3-1:20，更优选为 1:1 - 1:15 和更优选为 2:3-1:10。在树脂混合物中接枝单体的优选重量范围(基于混合物的总重量)是 0.1-10 wt%，更优选 0.3-10 wt%，更优选 0.8-6wt%，和更优选 1-5 wt%，更优选 1-4 wt%。

在其中该接枝单体是酸或酰胺或它们的衍生物的一个实施方案中，该接枝单体优选占混合物总重量的 0.1 - 10 wt%，更优选 0.3 - 8 wt%，和更优选 0.5 - 5 wt%。在其中该接枝单体是酸酐或酰亚胺或它们的衍生物的一个实施方案中，该接枝单体优选占混合物总重量的 0.5 - 10 wt%，更优选 0.8 - 6 wt%，和更优选 1 - 4 wt%。在其中该接枝单体是醇或它的衍生物的一个实施方案中，该接枝单体优选占混合物总重量的 0.1 - 10 wt%，更优选 0.3 - 8 wt%，和更优选 0.5 - 5 wt%。

树脂混合物的皂化值的优选范围是 1-100，更优选 3-100，更优选 3-80 或 5-100，更优选 5-50 或 8-60，更优选 10-40，更优选 10-30，更优选 15-30，和更优选 20-30。例如，在其中接枝单体是酸酐或酰亚胺的一个实施方案中，树脂混合物的皂化值是 5-100，更优选 8-60，更优选 10-40，更优选 15-30，和更优选 20-30。在其中接枝单体是酸或酰胺的一个实施方案中，树脂混合物的皂化值优选是 1-100，更优选 3-80，更优选 5-50，更优选 5-40，更优选 5-30，和更优选 5-20。

当接枝单体是醇时，树脂混合物的羟值(由 ASTM E 222 94 测定)的优选范围是 1-100，更优选 3-100，更优选 3-80 或 5-100，更优选 5-50 或 8-60，更优选 10-40，更优选 10-30，更优选 15-30，和更优选 20-30。例如，在其中接枝单体是二醇或多醇(多元醇)的一个实施方案中，树脂混合物的羟值是 5-100，更优选 8-60，更优选 10-40，更优选 15-30，和更优选 20-30。在其中接枝单体是一元醇的一个实施方案中，树脂混合物的羟值优选是 1-100，更优选 3-80，更优选 5-50，更优选 5-40，更优选 5-30，和更优选 5-20。

共混成粘合剂组分和组合物

前述所述实例中的任何一种可以与其它粘合剂组分掺混并配制成压敏粘合剂, HMA, 或接触粘合剂, 这些用于诸如胶带, 标签, 纸浸渍材之类的应用中。HMA 应用包括木材加工, 包装, 装订或一次性用品。这里所述的实施方案也能够被配制成组合物, 该组合物用于密封剂, 橡胶复合物, 管包裹材料, 地毯背衬, 接触粘合剂, 道路标记和/或轮胎。这些组合物可以无需进一步稀释就可以使用, 与 HMA 的情况一样, 或它们可以稀释在合适的溶剂中以形成溶剂型粘合剂(SBA)或分散在水中以形成树脂乳液而用于水性粘合剂(WBA)。

前述实例中的任何一种可以与包含极性聚合物的粘合剂相掺混或被配制到包含极性聚合物的粘合剂中。这里使用的极性聚合物包括含有极性基团如酯, 醚, 酮, 酰胺, 酰亚胺, 醇, 酚, 卤素, 酸, 酸酐, 硫化物, 腈, 异氰酸酯, 芳族和杂芳族基团的均聚物, 共聚物和三元共聚物。这些极性取代基可以存在于聚合物主链, 侧挂于聚合物主链或附着于已被引入到聚合物主链中或已侧挂于聚合物主链的芳族基上。合适例子包括 C_2-C_{20} 烯烃, 如乙烯和/或丙烯和/或丁烯与一种或多种极性单体如乙烯基酯或醇, 酸, 酸酐, 丙烯酸或甲基丙烯酸或酯的共聚物。极性聚合物也包括包含官能团的热塑性共聚物, 该官能团能够与树脂材料所存在的饱和酸或酸酐基团相互作用。例子包括, 但不限于, 聚合物(或共聚物), 如聚酯, 聚酰胺, 聚脲, 聚碳酸酯, 聚丙烯腈, 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 乙烯乙烯基酯共聚物, 卤代聚合物, 聚氯乙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 聚缩醛, 丙烯酸或甲基丙烯酸, 丙烯酸烷基酯, 或甲基丙烯酸酯, 乙烯-丙烯酸甲酯, 乙烯-丙烯酸丁酯, 等等。因此, 在一个实施方案中, 该接枝树脂材料可以用极性聚合物如 EVA 来配制。它可以任选地包括其它组分如一种或多种蜡或油。

前述实例中的任何一种可以与聚烯烃(基础聚合物)掺混以形成粘合剂。典型的基础聚合物包括聚乙烯, 乙烯与一种或多种 C_3-C_{20} 线性、支化或环状 α -烯烃的共聚物, 聚丙烯, 丙烯与乙烯和/或 C_4-C_{20} 线性、

支化或环状 α -烯烃中的一种或多种的共聚物, 聚丁烯, 丁烯与 $C_5 - C_{20}$ 线性、支化或环状 α -烯烃中的一种或多种的共聚物, 低密度聚乙烯 (LLDPE)(密度为 0.915 到低于 0.935 g/cm^3), 线性低密度聚乙烯 (LDPE), 超低密度聚乙烯(密度为 0.86 到低于 0.90 g/cm^3), 极低密度聚乙烯(密度为 0.90 到低于 0.915 g/cm^3), 中密度聚乙烯(密度为 0.935 到低于 0.945 g/cm^3), 高密度聚乙烯(HDPE)(密度为 0.945 到 0.98 g/cm^3)。其它烃聚合物(或共聚物)包括: 聚丁烯-1, 聚异丁烯, 聚丁烯, 聚异戊二烯, 聚丁二烯, 丁基橡胶, 无定形的聚丙烯, 乙烯-丙烯-二烯烃单体橡胶, 天然橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 异丁烯和对-烷基苯乙烯的共聚物和卤代共聚物, 弹性体如乙丙橡胶(EPR), 硫化 EPR, EPDM, 尼龙, 聚碳酸酯, PET 树脂, 芳族单体的聚合物如聚苯乙烯, 异丁烯和对-烷基苯乙烯的共聚物, 高分子量 HDPE, 低分子量 HDPE, 一般的接枝共聚物, 聚丙烯腈均聚物或共聚物, 热塑性聚酰胺, 聚缩醛, 聚偏氟乙烯和其它氯化弹性体, 聚乙二醇, 聚异丁烯, 或它们的共混物。优选的 α -烯烃包括丙烯, 丁烯, 戊烯, 己烯, 庚烯, 辛烯, 壬烯, 十二碳烯, 环戊烯, 3,5,5-三甲基己烯-1, 3-甲基戊烯-1, 4-甲基戊烯-1 和以上单体的三元共聚物。在另一个实例中, 该共聚物包括 (i) 乙烯和/或(ii) C_3-C_{20} 共聚单体, 和(iii)二烯烃的三元共聚物。优选的二烯烃包括丁二烯, 戊二烯, 己二烯, 降冰片烯, 乙叉基降冰片烯, 乙烯基降冰片烯, 双环戊二烯, 和它们的取代变型。此类聚合物的构造可以是线性, 基本上线性, 短链支化, 长链支化, 星形支化或它们的任何其它结合形式。支链或分支可以与主要主链相同或不同的, 如支化-嵌段共聚物或多分支星形。

合适聚合物也包括苯乙烯和一种或多种共轭二烯的嵌段共聚物, 如 SI(苯乙烯-异戊二烯), SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯), SB(苯乙烯-丁二烯), SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)。包括选自 SISI, SISB, SBSB, SBSI, ISISI, ISISB, BSISB, ISBSI, BSBSB 和 BSBSI 中的四嵌段或五嵌段共聚物的苯乙烯嵌段共聚物也是合适的。该嵌段共聚物可以完全地或部分地氢化以得到 SEBS(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)聚合物。

该嵌段共聚物的构造包括线性，辐射状或多分支星形，或多支化的并可以包括苯乙烯、异戊二烯或丁二烯的各种结合物，它可以被氢化或不被氢化。

前述实例中的任何一种可以与接枝聚合物或接枝聚合物和/或未接枝聚合物的共混物进行共混。聚合物和此类共混物的例子包括，但不限于，在 US 5,936,058 中描述的那些。

前述实例中的任何一种可以与弹性体共混以形成粘合密封剂。优选的弹性体包括天然橡胶，聚异戊二烯，聚丁二烯，丁二烯与苯乙烯的共聚物，丁二烯与丙烯腈的共聚物，丁基橡胶，聚氯丁二烯，乙烯/丙烯橡胶和乙烯、丙烯和非共轭二烯的弹性共聚物，苯乙烯类嵌段共聚物如呈现线性、辐射状和/或组成递变形式的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯与二烯烃(如异戊二烯或丁二烯)的嵌段共聚物。

在一个实施方案中，该基础聚合物可以是使用金属茂催化剂体系生产的聚合物。典型地，该金属茂均聚物或共聚物是在溶液，淤浆，高压或气相方法中通过使用单-或双-环戊二烯基过渡金属催化剂与铝氧烷和/或非配位的阴离子的活化剂的结合物来生产。该催化剂体系可以负载的或未负载的和该环戊二烯基环可以是取代的或未被取代的。钛，锆和铪是优选的过渡金属。用该催化剂/活化剂结合物生产的几种商购产品可以从 Baytown, Texas 的 ExxonMobil Chemical Company 以商品名称 EXCEED[®]和 EXACT[®]或从 Dow Chemical Company 以商品名称 ENGAGE[®]和 AFFINITY[®]商购。

上面所述的金属茂生产的共聚物优选具有低于 4 的多分散性以及 50%或更高，优选高于 60%，甚至更优选高于 70%的组成分布宽度指数(CDBI)。在一个实施方案中，该 CDBI 是高于 80%，甚至更优选高于 90%，甚至更优选高于 95%。在一个实施方案中，该聚乙烯共聚物具有在 60-85%，更优选在 65-85%之间的 CDBI。

组成分布宽度指数(CDBI)是在聚合物链中单体的组成分布的量度并通过在 1993 年 2 月 18 日出版的 PCT 出版物 WO 93/03093 中描述的程序来测量，当测定 CDBI 时具有低于 15000 的重均分子量(Mw)

的级分可以忽略。

前述实例中的任何一种可以存在于树脂和基础聚合物的共混物中。树脂:基础聚合物的合适比率包括 1:1000 到 2:1, 更优选 1:2 到 2:1 和甚至更优选在 3:1 和 1:3 之间。

前述实例中的任何一种可以与现有技术中熟知的添加剂如加工油, 性能增强油, 抗粘连剂, 抗静电剂, 抗氧化剂, 交联剂, 硅石, 炭黑, 滑石, 颜料, 填料, 加工助剂, 紫外线稳定剂, 中和剂, 润滑剂, 防滑剂, 滑爽剂, 表面活性剂和/或成核剂掺合。普通添加剂的例子包括: 抗氧化剂如 Irganox[®] 1010, 二氧化硅, 二氧化钛, 聚二甲基硅氧烷, 滑石, 染料, 蜡, 硬脂酸钙, 炭黑和玻璃珠。在 HMA 应用中, 合适的合成蜡包括具有在约 55℃ 到约 130℃ 范围的熔点的链烷烃和微晶蜡以及低分子量聚乙烯和费-托合成过程中得到的蜡。该蜡含量优选是总共混物组成的约 1 - 约 35 wt%。在 PSA 应用中, 合适的油包括浓度低于 50% 的从 ExxonMobil Chemical Company 商购的 FLEXON[®] 876 或 PRIMOL[®] 352。

前述实例中的任何一种可以配制成压敏粘合剂, 该粘合剂可以施涂于任何普通的背衬层如纸, 箔, 聚合物膜, 防粘衬层, 织造或非织造背衬材料上以制造例如包装胶带, 胶纸带和标签。

热熔压敏材料的一个实例包括 100 重量份的基础聚合物, 优选苯乙烯嵌段共聚物, 50-150 phr(份/100 重量份基础聚合物)的这里所述的树脂, 0-50 phr 的增量油, 更优选 10-50 phr, 更优选 15-50 phr, 更优选 20-50 phr, 更优选 25-50 phr, 更优选 30-50 phr, 更优选 35-50 phr, 更优选 40-50 phr, 更优选 45-50 phr 的增量油, 和 0-5 phr 抗氧化剂。

可以相信这里的树脂材料配制料可以在热熔压敏粘合剂中提供一个优点, 即能够将在配制料中使用的油的量提高到高于 10 份/百份基础聚合物(phr), 更优选 10-50 phr, 更优选高于 15 phr, 更优选 15-50 phr, 更优选高于 20 phr, 更优选 20-50 phr, 更优选高于 25 phr, 更优选 25-50 phr, 更优选高于 30 phr, 更优选 30-50 phr, 更优选 35-50 phr, 更优选 40-50 phr, 而同时维持粘合剂配制料的内聚强度(这由在

热剪切和 SAFT 中的测量结果来显示)。

在 HMA 实例中的任选的组分是增塑剂或其它的添加剂如油，增粘剂，表面活性剂，填料，色母料，等等。优选的增塑剂包括矿物油，聚丁烯，邻苯二甲酸酯，等等。特别优选的增塑剂包括邻苯二甲酸酯类如邻苯二甲酸二异癸酯(DIOP)，邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)，邻苯二甲酸二辛基酯(DOP)。特别优选的油包括脂族环烷烃油。

HMA 组合物的另一个任选的组分是低分子量产物，如蜡，油，或低 Mn 的聚合物，(低意味着低于 5000 的 Mn，优选低于 4000，更优选低于 3000，甚至更优选低于 2500)。优选的油包括脂族环烷烃油，白油，等等。优选的低 Mn 聚合物包括低级 α 烯烃如丙烯，丁烯，戊烯和己烯的聚合物。特别优选的聚合物包括具有低于 1000 的 Mn 的聚丁烯。此类聚合物的例子是以商品名 PARAPOLTM 950 从 ExxonMobil Chemical Company 商购。PARAPOLTM 950 是在 100℃ 下具有 950 的 Mn 和 220 cSt 的运动粘度的液体聚丁烯聚合物，由 ASTM D 445 测得。HMA 的合适实例一般包括 20-70 wt% 的这里所述的树脂材料或共混物，30-80 wt% 基础聚合物，和 0 - 35 wt% 蜡。

HMA 实例能够用于一次性尿布和卫生巾底板结构体，在一次性使用消费品中的弹性附件，转换，包装，标记，装订，木材加工，和其它组合应用中。具体的实例包括：婴儿尿布翼片弹性材料，尿布正面胶带，尿布支撑翼片袖带，尿布底板结构体，尿布芯稳定化，尿布液体转移层，尿布外覆盖层压件，尿布松紧袖口层压件，女性卫生巾芯稳定化，女性卫生巾粘合带，工业过滤粘结，工业过滤材料层压件，过滤罩层压件，手术服层压件，手术单的层压件，和易腐产品包装材料。木材加工应用的合适实例包括 30-50 wt% 基础聚合物，优选 EVA，15-35 wt% 这里所述的树脂，20-50 wt% 填料，如碳酸钙，硫酸钡，硅石或二氧化钛。装订应用的合适实例包括 35-45 wt% 基础聚合物，优选 EVA，35-45 wt% 这里所述的树脂，和 10-25 wt% 蜡。

本发明的树脂材料可用于改进粘合剂的伸长性能，该材料构成了粘合剂的一部分。当与一些普通的树脂对比时，在粘合剂引入了这里

所述的树脂材料或共混物时观察到拉伸伸长性能的改进。

可以相信，本发明的树脂材料可用于减少热熔粘合剂的固化时间(set time)，该材料构成了粘合剂的一部分。普通的 HMA 具有约 2 秒钟的固化时间。可以相信，这里所述的树脂材料的引入能够将固化时间减少到 1.5 秒钟或更少，1.4 秒钟或更少，1.3 秒钟或更少，1.2 秒钟或更少，1.1 秒钟或更少，或甚至 1 秒钟或更少。

聚合物的添加剂

本发明的实例在许多应用中作为聚合物添加剂有新颖的用途。其它材料可以存在，这取决于应用。许多聚合物种类已经在本文中早已描述过了。它们可以用于聚合物加工，例如用于各种模塑应用中，在这些应用中良好的螺旋形流是需要的和物理性能的保留是需要的。各种各样的聚合物，从聚丙烯到工程热塑性塑料，是属于这一种类。本发明的树脂也有助于粘合，粘着和粘性。各种各样的聚合物，例如在聚烯烃薄膜，轮胎橡胶组合物或橡胶重叠模塑(overmolded)制品中，属于这一种类。它们也可以被添加到油墨配制料中以协助组分对基材的粘合性。其它应用是在漆干燥和混凝土固化中。

路标用的添加剂

这里公开的实例产物可以配制成热塑性道路标记(TRM)组合物。此类配制料包括树脂，增塑剂或油，颜料，填料，玻璃珠。本发明的接枝材料能够用作该道路标记组合物的主要树脂或用作道路标记组合物的附加的添加剂。含有本发明的接枝材料的道路标记组合物能够另外包括 EVA，聚异丁烯，包含苯乙烯和共轭二烯如异戊二烯或丁二烯的嵌段共聚物(包括但不限于 SI，SIS，SB，和/或 SBS)，聚乙烯蜡，松香酯，松香衍生物，马来酸/酸酐改性烃树脂。本发明的接枝材料有助于填料和颜料的分散，得到流动性和颜色的改进性能。TRM 应用的一个实例包括 10-40 wt% 的这里所述的树脂材料或共混物，2-20 wt% 颜料，如 TiO₂，1-10 wt% 油，0-7 wt% 基础聚合物，和剩余部分包括填料如玻璃珠，碳酸钙，砂，硅石或这里所述的其它填料。

交联和反应性加工

本发明的实例在油墨和结构体和道路标记应用中作为聚合物添加剂具有附加的优点。它们通过与粘合剂配制料的其它组分交联而能够在组合物介质内产生并参与交联。在树脂上的酸酐或酸基的优选例子能够与本身交联或与在组合物介质中存在的其它聚合物交联。含有胺或醇官能团的一些聚合物将直接与接枝树脂材料反应，例如含有一些乙烯醇基团的那些聚合物。当添加交联剂时，其它聚合物会发生交联。在这些实施方案中，交联剂的添加量典型地取决于所存在的接枝单体的量。典型的量包括在 100:1 和 1:100 之间，更优选 1:1 份交联剂/在该配制料中存在的接枝单体的份数(摩尔比率)。这些包括含有一些丙烯酸酯的聚合物，如乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸三元共聚物或含有琥珀酸酐或酸基的聚合物如马来酸酐接枝的乙烯-丙烯-二烯烃橡胶。该交联能够以许多方式实现，其中包括能够与酸或酸酐基团反应的双官能化剂的添加。此类材料的例子是含有醇和胺官能团的那些，如二醇，二胺，尤其伯胺。具有这些官能团的物质可以是混合型或有不同的取代，例如二胺，其中一个基团是伯胺和另一个是叔胺。较弱的交联能够利用不形成共价键的相互作用如离子和氢键来实现。能够以这种方式交联的材料例子是二价金属离子如 Ca^{++} 或含有季铵的二胺。

膜

具有包括这里所公开的组合物的一层或多层的膜可以作为单层或多层膜或层压材料来使用并可以通过任何普通方法来制造，其中包括简单的膜泡挤出，双轴取向工艺(如拉幅机框，夹气膜泡工艺，或双膜泡工艺)，简单的流涎/板材挤出-层压，共挤出，层压，挤出涂敷，和共挤出涂敷，吹塑和流涎等。多层膜是所需要的，它们可以从单层吹塑或流涎薄膜获得，它们能够通过普通技术如胶粘层压或挤出层压来与另一层组合在一起。单层和共挤出膜也能够通过双轴取向工艺来生产。挤出涂敷是另一个合适工艺。包括这里所述的密封层的热封膜可以挤出涂敷到呈现单层或多层共挤出基材形式的基材上。多层的挤出物能够利用多个挤出机在多工位串联生产线上生产。这些层可以与多层膜的其它层共挤出或密封层能够层压到另一层或基材上，其中包括

纸, 箔, 取向聚丙烯, 聚酰胺, 聚酯, 聚乙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 金属和金属化的基材和这里所讨论的其它基材。

膜可以通过平膜或管膜工艺来获得, 它随后在膜平面中的单轴方向上或在两个互相垂直的方向上进行取向。该膜的这些层中的一个或多个可以在横向和/或纵向上取向到相同或不同的程度。这一取向可以在各个层被组装在一起之前或之后进行。例如聚乙烯层能够挤出涂敷或层压到取向聚丙烯或取向聚酯层上或聚乙烯和聚丙烯能够一起共挤出到膜上, 然后取向。同样地, 取向聚丙烯能够层压到取向聚乙烯上或取向聚乙烯能够涂敷到聚丙烯上, 然后任选地, 该组合体甚至进一步取向。典型地该膜是在纵向(MD)上以至多 15, 优选在 5 和 7 之间的比率, 和在横向(TD)上以至多 15, 优选 7 到 9 的比率被取向。然而在另一个实施方案中, 膜是在 MD 和 TD 两方向上取向到相同的程度。

此类膜的这些层可以包括任何聚烯烃, 这里所述的极性聚合物, 阳离子聚合物, 其中包括成对地二取代的烯烃, α -杂原子烯烃和/或苯乙烯单体的聚合物或共聚物。优选的成对地二取代的烯烃包括异丁烯, 异戊烯, 异庚烯, 异己烯, 异辛烯, 异癸烯, 和异十二碳烯。优选的 α -杂原子烯烃包括乙烯基醚和乙烯基吡啶, 优选的苯乙烯类单体包括苯乙烯, 烷基苯乙烯, 对-烷基苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 氯苯乙烯, 和溴-对甲基苯乙烯。阳离子聚合物的优选例子包括丁基橡胶, 与对甲基苯乙烯共聚合的异丁烯的共聚物, 聚苯乙烯, 和聚 α -甲基苯乙烯。

其它优选的层能够是纸, 木, 薄纸板, 金属, 金属箔(如铝箔和锡纸), 金属化的表面, 玻璃(包括通过将氧化硅蒸发到膜表面上所施涂的硅氧化物(SiO_x)涂层), 织物, 纺粘纤维, 和非织造织物(特别地聚丙烯纺粘纤维或非织造织物), 和涂有油墨, 染料, 颜料, PVC 等的基材。

膜可以在厚度上有变化, 这取决于预定的用途, 然而, 具有 1 - 250 μm 的厚度的膜通常是合适的。用于包装的膜通常具有 10 - 60 μm 厚度。在很多情况下, 密封层具有在 5 和 60 μm 之间, 更优选在 10 和 50 μm 之间, 和最优选在 15 和 30 μm 之间的厚度。在膜的内表面和外表面上都可以是密封层, 或密封层仅仅存在于内表面或外表面上。

膜添加剂如粘着剂，抗粘连剂，抗氧化剂，滑动添加剂，颜料，填料，加工助剂，紫外线稳定剂，中和剂，润滑剂，表面活性剂和/或成核剂也可以存在于该膜的一层或一层以上中。优选的添加剂包括二氧化硅，二氧化钛，聚二甲基硅氧烷，滑石，染料，蜡，硬脂酸钙，炭黑，低分子量树脂和玻璃珠。

在一个实施方案中，该层可以包括交联剂。优选的交联剂包括醇，多元醇，胺，二胺和/或三胺。可用于本发明中的交联剂的例子包括多胺如乙二胺，二亚乙基三胺，六亚甲基二胺，二乙氨基丙胺，和盖烷二胺(menthane diamine)。

优选的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂，如 Irganox 1010, Irganox 1076, 两者从 Ciba - Geigy 商购，和 3,5-叔丁基-4-羟基甲苯。优选的油包括链烷烃类或环烷烃类油，如从法国巴黎的 ExxonMobil Chemical France, S.A.商购的 Primol 352 或 Primol 876。更优选的油包括脂族环烷烃油，白油，等等。

优选的增塑剂和/或助剂包括矿物油，聚丁烯，邻苯二甲酸酯，等等。特别优选的增塑剂包括邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二异十一烷基酯(DIUP)，邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)，邻苯二甲酸二辛基酯(DOP)和聚丁烯，如从德克萨斯州休斯敦的 ExxonMobil Chemical Company 商购的 Parapol 950 和 Parapol 1300。

优选的膜加工助剂，润滑剂，蜡和/或油包括低分子量产物，如蜡，油，或低 Mn 的聚合物，(低意味着低于 5000 的 Mn，优选低于 4000，更优选低于 3000，甚至更优选低于 2500)。优选的蜡包括极性或非极性的蜡，官能化蜡，聚丙烯蜡，聚乙烯蜡，和蜡改性剂。优选的蜡包括 ESCOMER 101。优选的低 Mn 聚合物包括低级 α -烯烃如丙烯，丁烯，戊烯，己烯和类似物的聚合物。特别优选的聚合物包括具有低于 1000 的 Mn 的聚丁烯。此类聚合物的例子是以商品名 PARAPOL 950 从 Exxon Chemical Company 商购。PARAPOL 950 是在 100℃ 下具有 950 的 Mn 和 220 cSt 的运动粘度的液体聚丁烯聚合物，由 ASTM D 445 测得。

在另一个实施方案中，再一个层(one more layers)可以通过电晕处理，电子束辐射， γ 照射，火焰处理或微波来改性。在优选的实施方案中，表面层的一个或两者可通过电晕处理来改性。

上面描述的膜可以作为拉伸和/或粘着膜来使用。拉伸/粘着膜可用于各种捆扎，包装和码垛堆积操作中。为了给具体的膜赋予粘着性能或改进该膜的粘着性能，已经使用了许多已知的增粘添加剂。常见的增粘添加剂包括聚丁烯，萜烯树脂，和氢化松香和松香酯。膜的粘着性能也能够通过称为电晕放电的众所周知的物理过程来改性。一些聚合物(如乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)不需要粘着添加剂并可以用作粘着层而无需增粘剂。拉伸/粘着膜可以包括滑动层，该层包括任何合适的聚烯烃或聚烯烃的结合物，聚烯烃例如是聚乙烯，聚丙烯，乙烯和丙烯的共聚物，以及从乙烯和/或丙烯与少量其它烯烃，特别地 C₄ 到 C₁₂ 烯烃的共聚合所获得的聚合物。特别优选的是聚丙烯和线性低密度聚乙烯(LLDPE)。合适聚丙烯通常是固体和全同立构的，即，大于 90% 热庚烷不溶物，具有从约 0.1 到约 300 g/10 分钟的宽范围熔体流动速率。另外，该滑动层可以包括一种或多种抗粘着(滑动和/或抗粘连剂)添加剂，它在聚烯烃的生产过程中添加或在该过程之后掺入以改进这一层的滑动性能。此类添加剂是现有技术中众所周知的并包括，例如，硅石，硅酸盐，硅藻土，滑石和各种润滑剂。这些添加剂优选是以约 100 ppm 到约 20,000 ppm，更优选在约 500 ppm 到约 10,000 ppm 之间的量使用，基于滑动层的重量。如果需要，该滑动层也可包括如上所述的一种或多种其它添加剂。

实施例

在下面的实施例中，如下制备 HMA。HMA 配制料的各组分在氮气保护氛围中被引入到预先加热到 180℃ 的 Z 形搅拌桨式混合器中。蜡是在 10 分钟之后被引入，和混合继续进行另外 60 分钟。该混合器被停止，该氮气保护氛围被停止，和共混物被倾倒在盘子里。该共混物在氮气氛围中进一步冷却并用防粘纸覆盖。

制备 HMA 试样以用于如下试验。该粘合剂被引入到 accumulator

的进料斗中并在氮气氛围之下于 50℃ 熔化。所需要的基材载体(200 μ 厚度的聚乙烯薄膜, 100 μ 厚度的 PET 膜, 90 μ 厚度的铝膜和/或丙烯酸涂敷的取向聚丙烯(OPP)膜薄纸板)的条形材被切下并涂有该熔化粘合剂。

对于 T-剥离试验, 通过将涂敷过的和未涂敷的基材切成约 25cm 长度和 10cm 宽度的试片来制备用于试验的 HMA 试样。未涂敷的基材被放置在涂敷基材的顶部上。该试样被包裹在防粘纸张中, 并在根据基材来定的给定温度(对于聚乙烯, 丙烯酸涂敷的 OPP 薄纸板为 110℃, 对于 Al, 聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为 150℃)下用热压机在 4400 磅的压力下(114 psi/783 kPa)层压 30 秒钟。在涂敷方向上用切纸机从层压的试样上切下 2 cm 宽度的条形材。用拉伸试验机(Zwick)测量 T-剥离强度。测量剥离的 F-平均力(g/cm)(对于各层压材料平均有至少 3 个试样)。当显示急动(jerking)时, 记录最高峰的 2/3。破坏类型也记载在表 1-5 中: 粘合破坏(AF), 内聚破坏(CF), 急动或无急动, 和撕裂。

与 T-剥离试样同样地制备剪切粘合破坏温度(SAFT)和热剪切试验样品, 只是使用 25×70mm 的条形材, 并贴合在预先清洗过的不锈钢板上。

通过以 12.5×25mm 的接触面积将所选择基材的有涂层条形材粘合于不锈钢上, 将样品悬挂在保持于 25℃ 下的烘箱中并从条形材的底部悬挂 500 g 重物, 来测定 SAFT。该温度以 0.4℃/分钟的速率升高并测量粘结破坏温度。剪切粘合破坏温度是三个试验的平均值。

通过从涂有粘合剂配制料的所选择基材的 25 mm 宽条形材上悬挂 1000 克重物来测量热剪切力, 该粘合剂配制料以 12.5×25 mm 的接触面积粘附于不锈钢板上。将样品在 40℃ 的通风烘箱中放置 30 分钟。该温度是以 30 分钟的间隔升高 10℃, 直到发生应力破坏, 直到 110℃。典型地, 进行这些试验并分别地记录以测定支持力的可靠性。结果是以 60℃ 测量的分钟当量(minute equivalent)表达, 即, 对于每 10℃ 升高到发生破坏的 60℃ 以上, 在时间上增加 30 分钟。

这里使用的皂化值是根据以下程序测量的。将 2g 的需要评价的粉末树脂材料溶于 25ml 甲苯/异丙醇(1:1 重量比率)和由移液管添加 50 ml 的 0.1N KOH 乙醇溶液。在回流了 30 分钟和冷却到室温之后, 溶液通过使用酚酞(phenolphthaleine)指示剂用 0.1N HCl 滴定。在没有树脂材料下进行空白试验。通过将 56.1(KOH 的近似分子量)乘以标准 HCl 的体积乘以 HCl 的当量浓度再除以树脂材料样品的重量来计算皂化值(mg KOH / g 树脂)。

这里使用的酸值是根据以下程序测量的。将 2 g 的粉末树脂材料溶于 30 ml 甲苯/异丙醇(2:1 重量比率)中。在样品完全溶解之后, 它通过使用 Pt 滴定电极(titrode)和具有在饱和乙醇中的外部 LiCl 电解质的 Ag/AgCl 电极, 用 0.1 N 氢氧化四丁基铵(TBAOH)在强烈搅拌下进行电位滴定。在没有树脂材料下进行空白试验。通过将 56.1(KOH 的近似分子量)与用于滴定样品的 TBAOH 的体积减去滴定空白样品的 TBAOH 的体积之后的数值相乘, 再乘以 TBAOH 的当量浓度, 除以树脂材料的重量, 来计算酸值。该酸值是以毫克的氢氧化钾/克的树脂 (mg KOH/g 树脂)表达。

在下列实施例中, 全部的份, 比例, 和百分比是以重量计, 除非另有说明。使用下列原料:

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	MI (g/10min)	密度 (g/cm ³)	乙酸乙烯酯 (%)	来源
ESCORENE® UL 40028	400	0.947	28	ExxonMobil Chemical Company
ESCORENE® UL 53019	530	0.934	19	ExxonMobil Chemical Company
ESCORENE® UL 05540	60	0.969	39	ExxonMobil Chemical Company

组分	描述	来源
Vector [®] 4511	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯含量18%，异戊二烯含量82%，熔体指数15，比重0.94)	Dexco Polymers, Plaquemine, LA
Escorez [®] 2203	C ₃ /C ₉ 烃树脂 (SP 93 °C, Mn 1100, Tg 46 °C)	ExxonMobil Chemical France, SA
Flexon [®] 876	增量油	ExxonMobil Chemical Company
Irganox [®] 1010, 1076	酚类抗氧化剂	Ciba-Geigy
Np 蜡	PARAFFIN WAX 68°C 直链烷烃(Np)蜡(熔点68°C)	TotalElfAtoFina
FT 蜡	PARAFLINT H1, Fischer Tropsch 聚乙烯蜡	Schumman-Sasol

实施例 1 (对比)

热聚合的氯化芳族含 DCPD 的树脂(作为 Escorez[®] 5600 从 ExxonMobil Chemical Company 商购，软化点为 103 °C，Mn 为 270，和 Tg 为 55 °C)与根据表 1 的 HMA 配制料共混。

实施例 2 (对比)

作为 Sylvalite[®] RE 100 从 Arizona Chemical Company 商购的妥尔油松香酯(软化点 96 °C，Mn 950，Mw 1110，皂化值 26，和酸值 5.5)被共混在根据表 1 的 HMA 配制料中。

实施例 3 (对比)

作为 Sylvalite[®] RE 100 从 Arizona Chemical Company 商购的妥尔油松香酯(软化点 100 °C，Mn 810，Mw 1060，皂化值 28，和酸值 13.7)被共混在根据表 1 的 HMA 配制料中。

实施例 4 (对比)

作为 Dertophene T 从 Dérivés Résiniques Terpéniques 商购的萜烯酚醛树脂(软化点 95 °C，Mn 490，Mw 700 和最初色值 4.5 加德纳)被共混在根据表 1 的 HMA 配制料中。实施例 1-4 然后通过使用 T-剥离，由聚乙烯对聚乙烯和 PET 对 PET，和使用热剪切和 SAFT，由聚乙烯

对不锈钢和由 PET 对不锈钢来进行检测。实施例 1-4 的结果示于表中并作为参考与后面的实施例对比。

实施例 5

100g 的热聚合的氢化芳族含 DCPD 的树脂,与在实施例 1 中试验的 Escorez[®] 5600 树脂一样,但没有抗氧化剂,含有 7.5%芳族质子和 0.01%烯属质子,具有 103℃的软化点,在氮气氛围中在装有搅拌器的 250 ml 烧瓶中被加热至 170℃和维持在 170℃。添加 5.5 g 马来酸二丁酯。以 15 分钟间隔添加 0.75 ml 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(Luperox[®] 101)的四个等分试样。在过氧化物添加完成之后,混合物在氮气流下搅拌另外 75 分钟以除去挥发性物质。所形成的反应产物从反应器倾出,冷却和分析。接枝树脂产物具有 3.5 的加德纳色值(在甲苯中 50 wt%), 84℃的软化点,和 17 的皂化值。

实施例 6

100g 的热聚合的部分氢化芳族含 DCPD 的树脂,与在实施例 1 中试验的 Escorez[®] 5600 树脂一样,但没有抗氧化剂,具有 103℃的软化点,含有 7.5%芳族质子和 0.01%烯属质子(由 ¹H NMR 谱显示),在氮气氛围中在装有搅拌器的 500 ml 烧瓶中被加热至 170℃和维持在 170℃。当变为液体时,添加和共混 1.23g 马来酸酐粉末。以 15 分钟间隔将 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(Luperox 101)的五个 0.1 ml 等分试样加入到搅拌液体中且反应继续进行另外 60 分钟,利用氮气流来除去挥发性过氧化物分解产物和任何残留未反应的马来酸酐。该熔体从反应烧瓶中倾出和使之冷却和固化。所获得的接枝树脂具有 105℃的软化点, 3.5 的加德纳色值,和 10 的皂化值。

实施例 7

250g 的热聚合的部分氢化芳族含 DCPD 的树脂,与在实施例 1 中试验的 Escorez[®] 5600 树脂一样,但没有抗氧化剂,具有 103℃的软化点,含有 7.5%芳族质子和 0.01%烯属质子(由 ¹H NMR 谱显示),在氮气氛围中在装有搅拌器的 500 ml 烧瓶中被加热至 170℃和维持在 170℃。当变为液体时,添加和共混 6.13g 马来酸酐粉末。以 10 分钟

间隔将 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的五个 0.25 ml 等分试样加入到搅拌液体中且反应继续进行另外 20 分钟,利用氮气流来除去挥发性过氧化物分解产物和任何残留未反应的马来酸酐。该熔体从反应烧瓶中倾倒出来和使之冷却和固化。所获得的接枝树脂具有 105℃ 的软化点, 3.6 的加德纳色值, 和 20 的皂化值。

实施例 8

100g 的热聚合的部分氢化芳族含 DCPD 的树脂, 与在实施例 1 中试验的 Escorez[®] 5600 树脂一样, 但没有抗氧化剂, 具有 103℃ 的软化点, 含有 7.5% 芳族质子和 0.01% 烯属质子(由 ¹H NMR 谱显示), 在氮气氛中在装有搅拌器的 500 ml 烧瓶中被加热至 170℃ 和维持在 170℃。当变为液体时, 添加和共混 4.9g 马来酸酐粉末。以 15 分钟间隔将 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的四个 0.5 ml 等分试样加入到搅拌液体中且反应继续进行另外 75 分钟, 利用氮气流来除去挥发性过氧化物分解产物和任何残留未反应的马来酸酐。该熔体从反应烧瓶中倾倒出来和使之冷却和固化。所获得的接枝树脂具有 112℃ 的软化点, 8 的加德纳色值, 和 40 的皂化值。

实施例 9-12

实施例 5-8 的接枝树脂被共混在根据表 1 的 HMA 配制料中。实施例 9-12 中的配制料然后通过使用 T-剥离, 由聚乙烯对聚乙烯和 PET 对 PET, 和使用热剪切和 SAFT, 由聚乙烯对不锈钢和由 PET 对不锈钢来进行检测。实施例 9-12 的结果示于表 1 和图 1-6 中。对于 T-剥离应该注意: 仅仅列出了剥离力(F-平均)。当样品是仅仅急动时, 它对应于零粘合力。

这些结果表明在聚乙烯基材上, 就粘合性而言大多数的接枝树脂与参考实施例 1-4 类似。另一方面, 对于热剪切和 SAFT, 大多数接枝树脂优于参考实施例 1-4, 尤其实施例 6/10, 7/11 和 8/12, 在这些实施例中接枝单体是马来酸酐。这些结果也表明, 在极性基材如 PET 上, 接枝树脂具有比实施例 1 的未接枝树脂以及实施例 2 和 3 的妥尔油松香酯更好的粘合性, 它们仅仅显示急动。如在图 1-6 中所示, 热剪切

和 SAFT 结果显示, 实施例 6/10, 7/11 和 8/12 的接枝树脂等于或优于参考实施例 1-4。

实施例 13

700g 的由环戊二烯, 甲基环戊二烯和 C₉-C₁₀ 芳族烯烃的低聚物形成的氢化三聚物和四聚物混合物是在 Notre Dame de Gravenchon, France 的 ExxonMobil 生产设备中从热聚合的芳族含 DCPD 的烃树脂的工业制造工艺中的产物汽提塔的塔顶馏出料流中分出。所获得的低聚物不含有抗氧化剂和含有 7.4 % 芳族质子和 0 % 烯属质子。该低聚物在氮气氛围中和在 160℃ 下与 70g 马来酸酐粉末在 2 升烧瓶中搅拌。在 0, 10, 20, 30, 45 和 75 分钟消逝时间添加 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的六个 3 ml 等分试样。该反应搅拌继续进行另外 45 分钟, 让氮气流过烧瓶以除去任何挥发性组分。该反应器被冷却到 140℃ 和该产物被倾倒在具有由 ASTM D-1078 测得的 160-192℃ 的沸点的冷链烷烃溶剂中(可作为 Exxsol D 从 ExxonMobil Chemical Company 商购)。不溶性的反应产物被滤出和用庚烷洗涤以除去残留痕量的未反应的低聚物 and 任何过氧化物分解产物。该产量是 120 g 的接枝低聚物, 软化点为 107℃, 加德纳色值为 12 (丙酮:甲苯 1:1 重量), 和皂化值为 336。

实施例 14-17

实施例 13 的接枝低聚物与热聚合的氢化芳族含 DCPD 的树脂 (Escorez[®] 5600) 按照低聚物与树脂的各种比率进行共混以形成树脂材料。在树脂材料中接枝低聚物的量是在 5 - 30 wt% 之间变化。树脂材料然后被共混在根据表 1 的 HMA 配制料中。测量了由聚乙烯对聚乙烯和 PET 对 PET 的 T-剥离, 和由聚乙烯对不锈钢和由 PET 对不锈钢的热剪切和 SAFT。实施例 14-17 的结果示于表 2 和 4 以及图 7-12 中。对于丙烯酸涂敷的 OPP 薄纸板(表示为 AC)也进行实施例 15 和 17 的 T-剥离试验, 并与利用由实施例 2 生产的 HMA 配制料产生的类似结果进行对比。这些结果示于表 2 和图 13-15 中。

表 2 和图 7-12 说明, 含有接枝低聚物的树脂材料显示了在聚乙烯

基材上的总体相当性能，当与参考实施例 1-4 对比时。这些结果也说明，在极性基材如 PET 上，对于含有接枝低聚物的树脂材料获得了重要的优点，尤其对于粘合性而言。这些结果也说明，含有接枝低聚物的树脂材料的热剪切和 SAFT 是高得多的，当与参考实施例 1-4 对比时。表 5 和图 13-15 的结果也说明，含有接枝低聚物的树脂材料在丙烯酸涂敷的 OPP 薄纸板上具有比在实施例 2 中试验的妥尔油松香酯更优异的性能，尤其对于粘合性而言。

实施例 18-23

具有在表 3 中所示的组分的包装用胶带配制料在 Winkworth AZ 混合器中在 145℃ 下以 59 RPM 的后叶片速度进行混合。在达到 145℃ 的固化温度之后的十分钟，启动氮气氛围，然后，嵌段共聚物，总树脂的 1/5，和 Irganox 抗氧化剂被添加进去和进行混合。启动时间被认为是当添加嵌段共聚物时的时间。在 10 分钟的混合之后，添加总树脂的另外 2/5。当观察到剪切时，添加总树脂的剩余 1/5。在启动时间之后的 30 分钟，添加全部的油，和这些组分被混合，一直到距离启动时间 70 分钟后为止。混合物然后被倾倒在盘子中并用防粘纸覆盖。然后通过用 accumulator 涂敷器在 175℃ 下涂敷 Mylar 基材到大约 19g/m² 的总涂布重量来制备样品。在试验之前，全部样品在 23℃ 和 50% 相对湿度下调理至少 16 小时。样品然后切成条形材，这取决于所进行的试验的要求。下列测试程序用于实施例 18-23。

通过以 PSTC 试验方法的试验方法 6 为基础的程序来测定球粘性 (ball tack)。切下 2.5 cm 宽和 25 cm 长的样品，揭去防粘衬层。该样品以粘合剂面向上固定于实验室试验台上。将球粘性试验器与样品的纵轴对齐地放置在样品上。用镊子将钢球(5.6g, 7/16 英寸(1.11 cm)直径)从溶剂中取出并用纸吸干。用镊子将干燥的球放置于球粘性试验器的沟槽中于释放位置，释放，和让其滚在粘合剂层上。该距离是以 cm 从球的中心到球粘性试验器的斜坡的末端测量。该测量然后对于从相同的压敏材料取出的两个附加的样品重复进行，平均测量值示于表中。

环粘性用于评价为了以规定速度将粘合剂的环与标准试验板分开

所需要的力。将不锈钢板放置于 Nappar 6 溶剂中。在试验之前它们用吸收纸干燥并用丙酮清洗。在样品的涂敷方向上进行该试验。该粘合剂用防粘纸覆盖，试样被裁切(2.5 cm 宽和 22 cm 长)。将防粘衬层从试验样品上揭去。在外侧上用粘合剂层形成环。在环的两端上的粘合剂用纸保护，以使得在粘合剂和剥离试验器的气动夹持器之间的非直接接触成为可能。环的两个受保护的末端是以 15 mm 的距离被夹持，让环垂直向下悬挂。将干净的试验板放置于环粘性夹具中，让板的长度方向与环平面垂直。启动拉伸试验机让粘合剂膜的环与试验板以 300mm/min 的设定速度彼此接触。该样品被贴合在板上，没有任何其它力，只有样品本身的重量。一旦环与试验板完全接触就停止机器，启动记录仪。该样品是以 300 mm/min 速度与板分离。测量同一配制料的至少 3 个试样，记录将环与板完全分离所需要的最大力。在表中给出的值是三个试验的平均值。

180°剥离粘合力用于评价样品的剥离粘合性。剥离粘合力评价为了在规定的角度(在这种情况下 180°)和速度下将压敏粘合剂从标准试验板上剥离下来所需要的力。不锈钢板在溶剂(Nappar 6)中贮存。在试验之前，该板用吸收纸干燥并用丙酮清洗。在样品的涂敷方向上进行该试验。样品的需要试验的粘合剂表面用防粘纸覆盖，和裁切 25 mm 宽和 22cm 长的样品。防粘衬层部分地从条形材上揭起，后面称作松脱端。该样品的没有防粘纸的那一部分是在没有任何外力下沿着长度方向被粘附在干净和调理过的试验板上。该样品被放置于 Automatic Roll Down Machine 中和速度设定于 60 cm/min。样品被上下滚压两次。在制备后的一分钟内试验该样品。于松脱端在样品上的防粘纸的三厘米被剥离。试验样品的金属板垂直地夹紧在下夹持器中。样品的松脱端折回(180°)并固定在上夹持器中。记录为了从金属板上剥离样品所需要的力。对于每种粘合剂样品测量三个样品，取各曲线的平均值，忽略极端峰以及曲线的起始/终止部分。对于急动的情况，记录最高峰的平均值的 2/3。

通过从涂有粘合剂配制料的样品的 25 mm 宽带材上悬挂 1000 克

重物来测量在薄纸板上的剪切，该粘合剂配制料以 12.5×25 mm 的接触面积粘附于薄纸板上。将样品在 40℃ 放置于通风烘箱中。记录时间，直到发生应力破坏为止。典型地，进行这些试验并分别地记录以测定支持力的可靠性。

剪切用于测量当粘合接头在规定的应力下受到规定的温度(40℃)时发生粘结破坏的温度和时间。SAFT(剪切粘合破坏温度)方法用于测量当温度以 0.4℃/min 速度升高时在让其受到规定应力下，发生粘合剂粘结破坏时的那一温度。SAFT 试验是如下进行的。在 Nappar 6 溶剂中贮存的不锈钢板用吸收纸干燥并用丙酮清洗。在样品上粘合剂的涂敷方向上进行该试验。用防粘纸覆盖 2.5 cm 宽和最低 6 cm 长的样品，将防粘衬层揭去。通过获得防粘衬层的 2.5 cm 宽和 3 cm 长试件并将该防粘衬层的 1.5 cm 粘附于样品的一端上来加强样品的这一端。剩余 1.5 cm 折回到防粘衬层的粘合端并水平地拍压(stapled)两次。该样品然后没有压力地放置在不锈钢试验板上。在样品和不锈钢板之间的接触面积是 25 mm 宽×12.5mm 高。该接触面积是用 0.9 kg(2 lb.)橡胶辊在各宽度方向上在中等速度下没有其它外力，只有橡胶辊本身的重量下滚压两次。然后将剪切三角形(shear triangle)的一个分支(arm)放置于防粘衬层的折叠处，以使得该剪切三角形没有任何部分接触该粘合剂。所制备的样品然后被安装在样品载体上，将 0.5 kg 的重物固定于该剪切三角形上和然后放入到烘箱中。实验在 24℃ 下开始。该温度以 0.4℃/分钟的速度升高。在粘结破坏时的那一温度下记录 SAFT。对于各粘合剂配制料进行五个试验，五个试验的平均值列于表中。

表 3 中的数据表明，在 40℃ 下在薄纸板上的剪切在同时含有普通的烃树脂和这里所述的接枝烃树脂的压敏粘合剂配制料中大大地提高，同时得到 3.9 cm 的球粘性，这与低于 3.0 cm 的工业优异标准相差不远。在实施例 22 和 23 中，球粘性降至 3.0 或 3.0 以下，但最令人吃惊的时，在薄纸板上的热剪切值提高到甚至更高的水平。因此，当粘合剂配制料同时含有普通的烃树脂和这里所述的接枝树脂时，热剪切有出乎意外的性能增强。

实施例 24-32

HMA 配制料用这些组分制备和它们的重量份列在表 4 中。对于配制料的 Dot T -剥离试验是如下进行。将一系列的丙烯酸涂敷的 OPP 薄纸板基材裁切成 2.5cm×7.5cm 条形材并称量。按照前面所述制备该 HMA 配制料并在铝模块中加热至 170℃。当该 HMA 熔化时，用温暖的玻璃眼药水滴管将一行大约 0.3 mm 直径的珠粒滴撒在该基材的丙烯酸涂敷的 OPP 面上，保留基材的不含 HMA 的那一端的 2.5 cm。丙烯酸涂敷的 OPP 薄纸板的第二个条形材(薄纸板面朝下)立即贴合在其上有粘合剂的第一个条形材上并从具有粘合剂的那一端开始用标准 0.9 kg(2 lb.) 辊来滚压。组装的结构然后被称量以测定在基材之间的粘合剂的量。该样品然后冷却到进行 T-剥离测量的温度(25℃)。T-剥离强度然后用 Zwick 拉伸试验仪测量。测量剥离的平均力(g/cm)(3 个试样的平均值)。

在表 4 和图 16 中给出的结果说明，本发明的接枝树脂对于具有较低乙酸乙烯酯含量(即，19 wt%和 28 wt%)的 EVA 获得更好的 Dot T-剥离性能。在实施例 18-32 中使用的 EMFR-100 是接枝了马来酸酐的氢化的热聚合芳族含有双环戊二烯的烃树脂(Escorez[®] 5600)(Mn 214, Mw/Mn 2.3, 软化点 98℃, 皂化值 24, 2.55 wt%马来酸酐含量)。接枝树脂(EMFR-100)的使用大大地增强了 19% EVA 的性能，相对于 TORE(Sylvalite)和 Escorez 5600，而这一接枝树脂的影响随着 EVA 的 VA 含量提高到 40%而减弱。因此，接枝树脂的使用导致以更低成本用 19% VA 含量 EVA 进行配制，与粘合剂工业通常情况相比。另外，接枝树脂与 28% VA 含量 EVA 一起使用会使性能增强到对于 TORE 树脂所遇到的水平。

从前面的叙述可以清楚地看出，所制备的材料和所按照的程序都涉及宽的发明的特定的优选实施方案。从前面的一般叙述和特定的实施方案可以清楚地看出，尽管已经对本发明的形式进行了说明和描述，但是在不脱离本发明的精神和范围的情况下能够作各种改进。因此，不希望本发明受它们限制。在以特定的实施方案代表本发明的所附权

利要求中，下面独立实施方案中每一个的各相关实施方案可以用其它相关实施方案的诸多限制中的一个或多个来实践，从而代表了在作为权利来要求的本发明范围内的其它可操作的实施方案。

表 1: 接枝树脂 HMA 配制料

实例例	1	2	3	4	9	10	11	12
组分(重量份)								
树脂	45	45	45	45	45	45	45	45
Escorene® UL 40028	35	35	35	35	35	35	35	35
Np 增	10	10	10	10	10	10	10	10
FT 增	10	10	10	10	10	10	10	10
Irganox® 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
树脂浊点(°C)	85	88	145	85	84	84	83	>200
树脂软化点(°C)	101	105	104	103	102	102	102	103
T-剥离 PE/PE (g/cm)	874	1098	720	1306	968	1045	1036	673
破坏类型	AF+CF	CF	AF	CF	CF	CF	CF	CF
T-剥离 PE/PE (g/cm)	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动	CF
热剪切 PE/ss(分钟, 60°C)	23	16	15	17	14	28	29	27
SAFT PE/ss (°C)	67	66	65	66	64	67	68	68
T-剥离 PET/PET (g/cm)	0	0	0	293	546	0	0	225
破坏类型	急动	急动	急动	CF + 急动	CF	急动	急动	CF
T-剥离 PET/PET (g/cm)	15	287	228	509	454	154	225	252
热剪切 PET/ss (分钟, 60°C)	25	<21	33	23	25	34	35	36
SAFT PET/ss (°C)	67	68	67	67	65	68	69	69

表 2 接枝低聚物/烃树脂 HMA 配制料

实施例	1	2	3	4	14	15	16	17
组分(重量份)								
树脂	45	45	45	45	45	45	45	45
树脂组分								
接枝低聚物 (wt%)					5	10	20	30
烃树脂 (wt%)					95	90	80	70
Escorene® UL 40028	35	35	35	35	35	35	35	35
Np 端	10	10	10	10	10	10	10	10
FT 端	10	10	10	10	10	10	10	10
Irganox® 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
树脂熔点(°C)	85	88	145	>200	>200	>200	>200	>200
树脂软化点(°C)	101	105	104	102	102	102	102	103
T-剥离 PE/PE (g/cm)	874	1098	720	1306	733	966	885	1018
破坏类型	AF+CF	CF	AF	CF	AF	CF	AF+CF	AF+CF
T-剥离 PE/PE (g/cm)	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动	无急动
热剪切 PE/ss (分钟, 60°C)	23	16	15	17	24	17	13	23
SAFT PE/ss (°C)	67	66	65	66	67	67	68	68
T-剥离 PET/PET (g/cm)	0	0	0	293	0	0	495	494
破坏类型	急动	急动	急动+AF	CF	急动	CF	AF+CF	CF
T-剥离 PET/PET (g/cm)	15	287	228	509	50	219	急动趋势	无急动
热剪切 PET/ss (分钟, 60°C)	23	16	15	17	44	174	108 ¹	0
SAFT PET/ss (°C)	67	68	67	67	90 ²	109 ³	93 ⁴	50
T-剥离 AC/AC (g/cm)		0				294		507
破坏类型		急动				AF		AF
T-剥离 AC/AC (g/cm)		274				无急动		无急动
热剪切 AC/ss (分钟, 60°C)		102				126		152
SAFT PET/ss (°C)		100				107		>113

上标显示平均测量, 范围公开如下: ¹36-180, ²69-110, ³86->120, ⁴75-110

表 3. 实施例 18-23

实施例	18	19	20	21	22	23
组分(重量份)						
Escorez [®] 2203	110			55	75	90
EMFR-100		110		55	35	20
Escorez [®] 5600			110			
Vector [®] 4511	110	110	110	110	110	110
Flexon [®] 876	10	10	10	10	10	10
Irganox [®] 1076	1	1	1	1	1	1
180°剥离, 在 SS 上(N/cm)	6.0	3.4	5.6	5.5	5.3	5.3
在薄纸板上热剪切, 40℃(min)	503	252	804	4417	>9819	>9819
球粘性(cm)	1.8	>20	6.1	3.9	3	2.9
环粘性, 在 SS 上 (N/25mm)	21	4.2	17.5	15.8	18.2	19.2
SAFT, 在 SS 上(℃)	93.5	79.2	78.7	87.8	92.5	94.9

表 4. 实施例 24-32

实施例	24	25	26	27	28	29	30	31	32
组分(重量份)									
Escorez [®] 5600	45			45			45		
Sylvalite [®] RE100		45			45			45	
EMFR-100			45			45			45
Escorene [®] UL 53019	35	35	35						
Escorene [®] UL 05540				35	35	35			
Escorene [®] UL 40028							35	35	35
Np 蜡	10	10	10	10	10	10	10	10	10
FT 蜡	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Irganox [®] 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DOT T-剥离(25℃)丙烯酸 涂敷 OPP/薄纸板(g/cm)	0.1	0.35	1.36	2.33	2.64	2.35	0.97	2.23	2.42

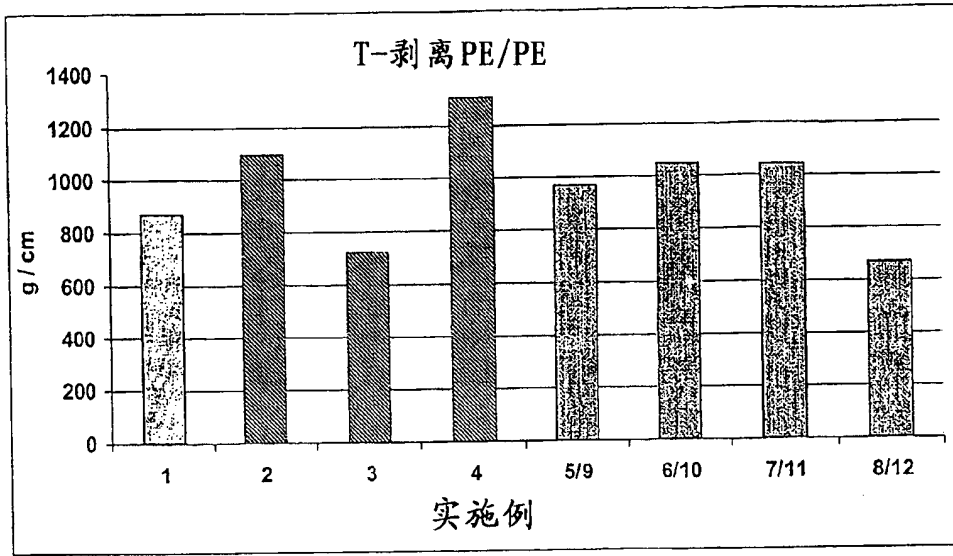


图1

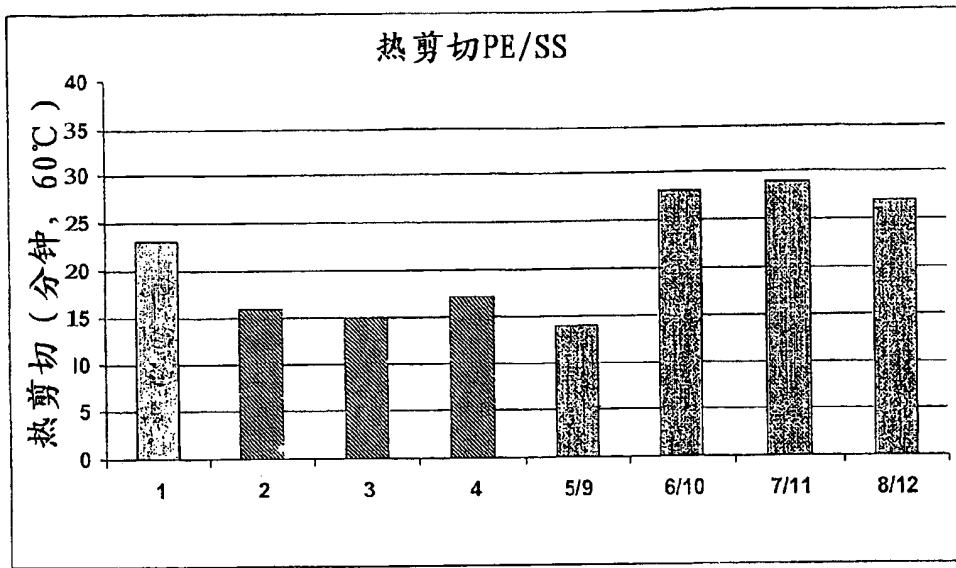


图2

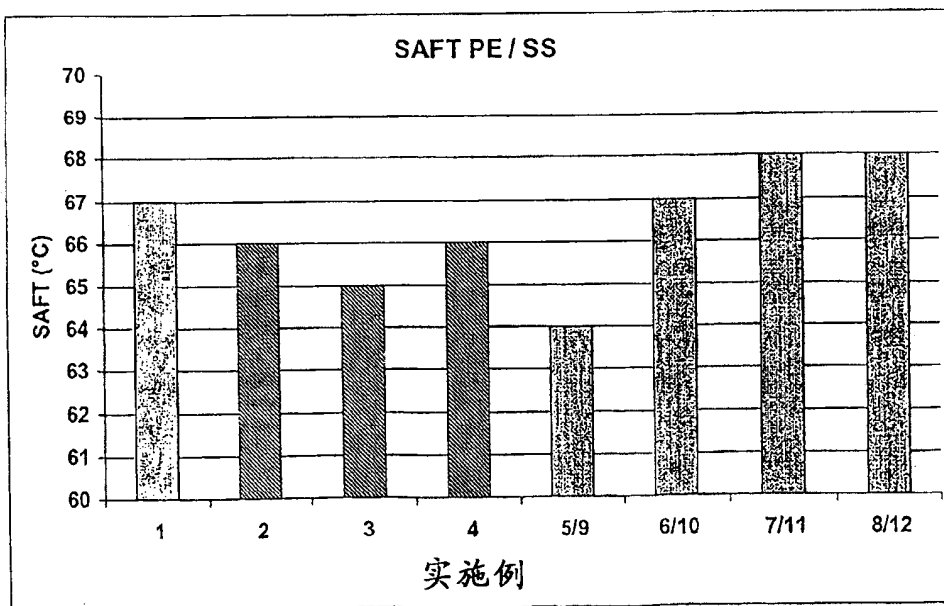


图3

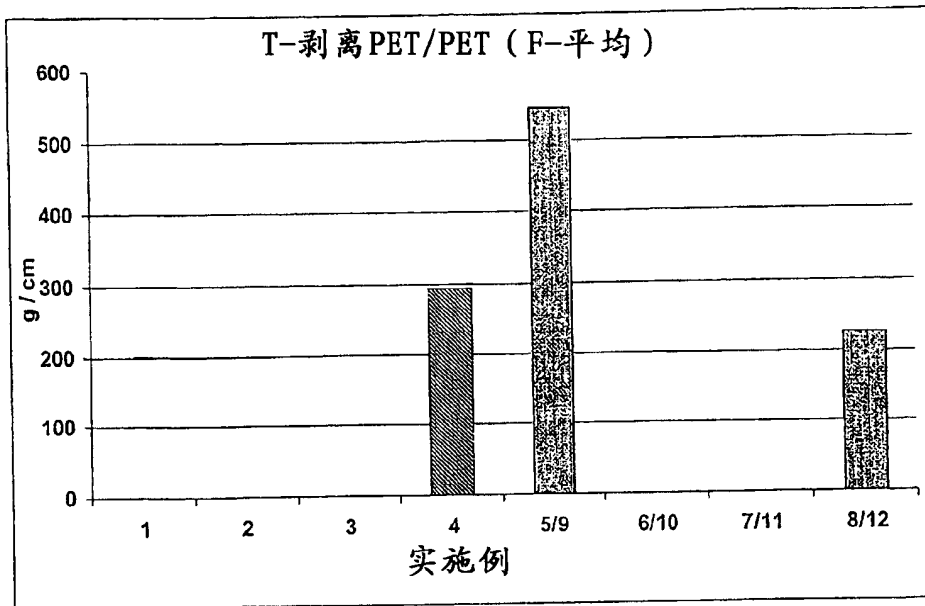


图4

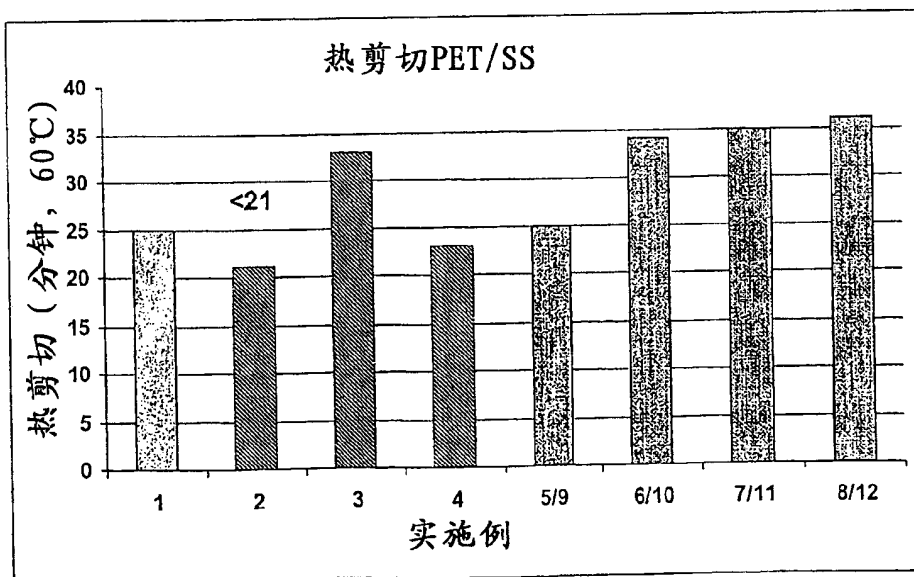


图5

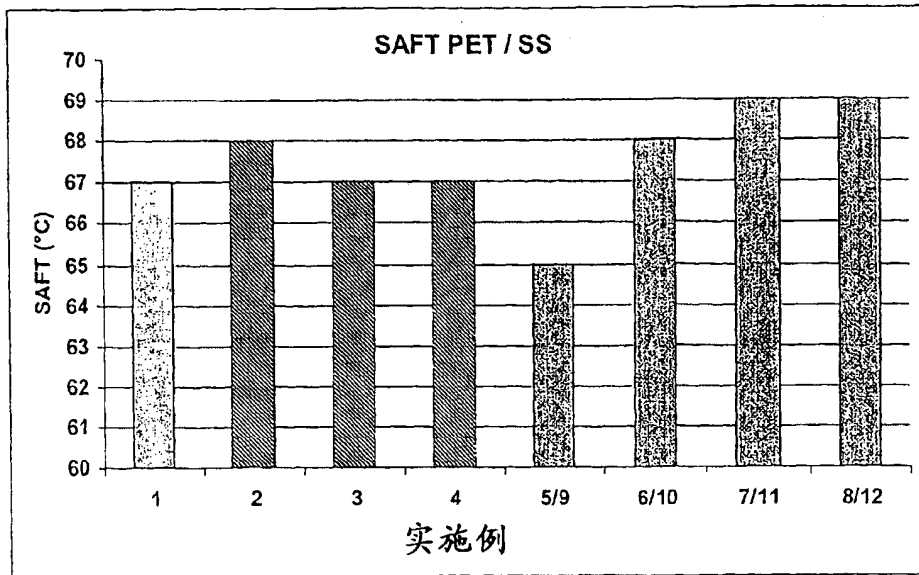


图6

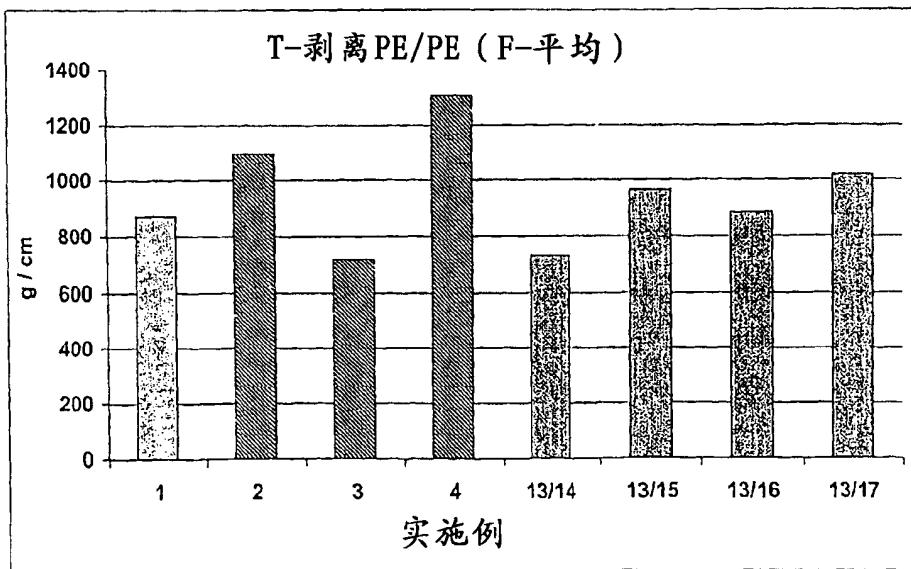


图7

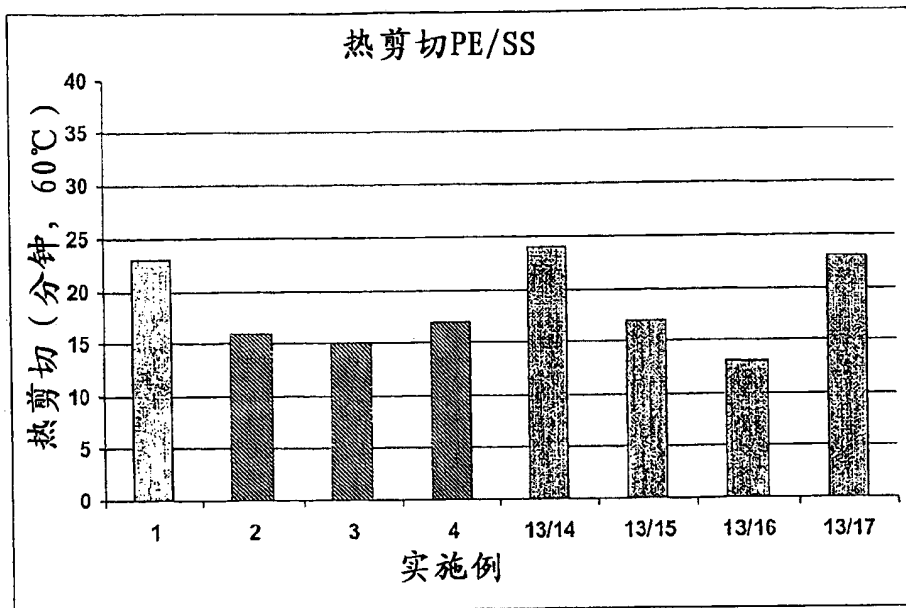


图8

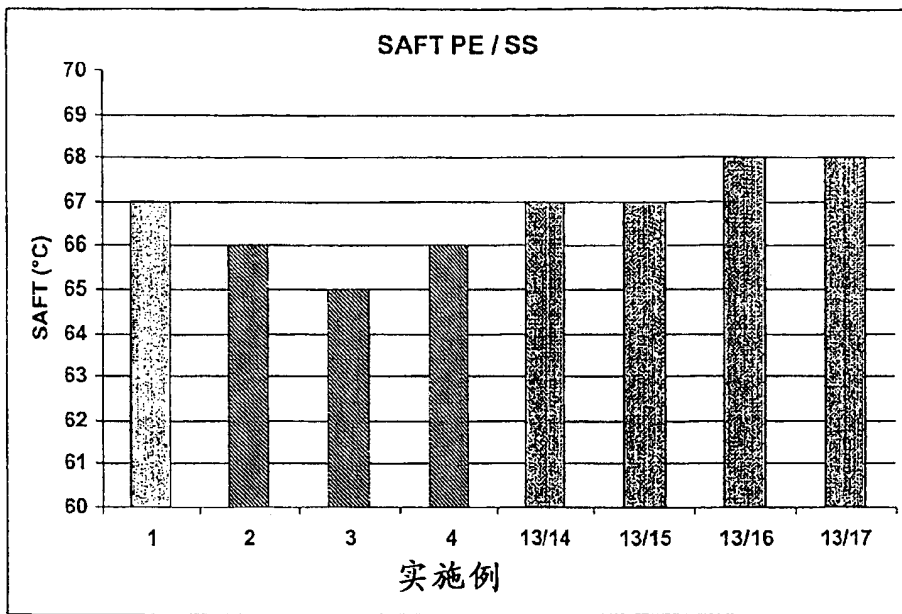


图9

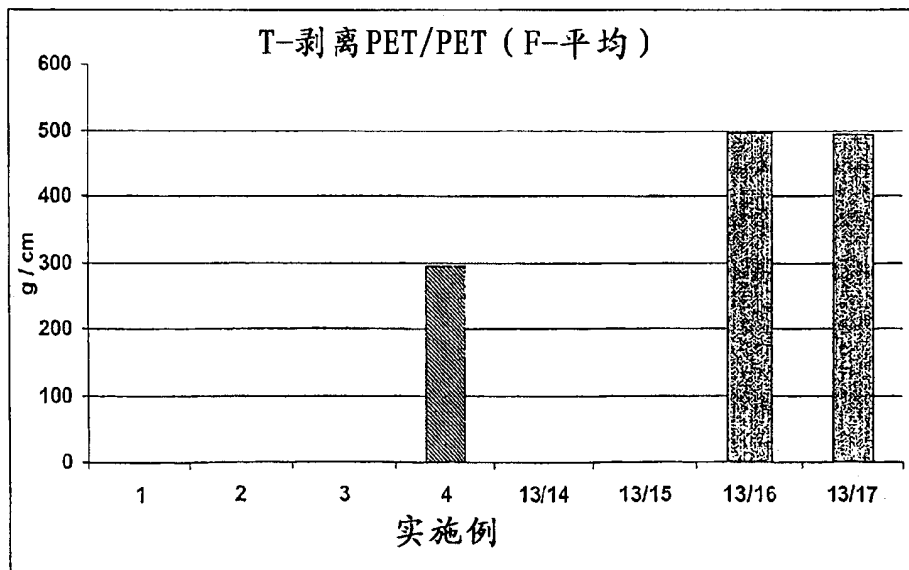


图10

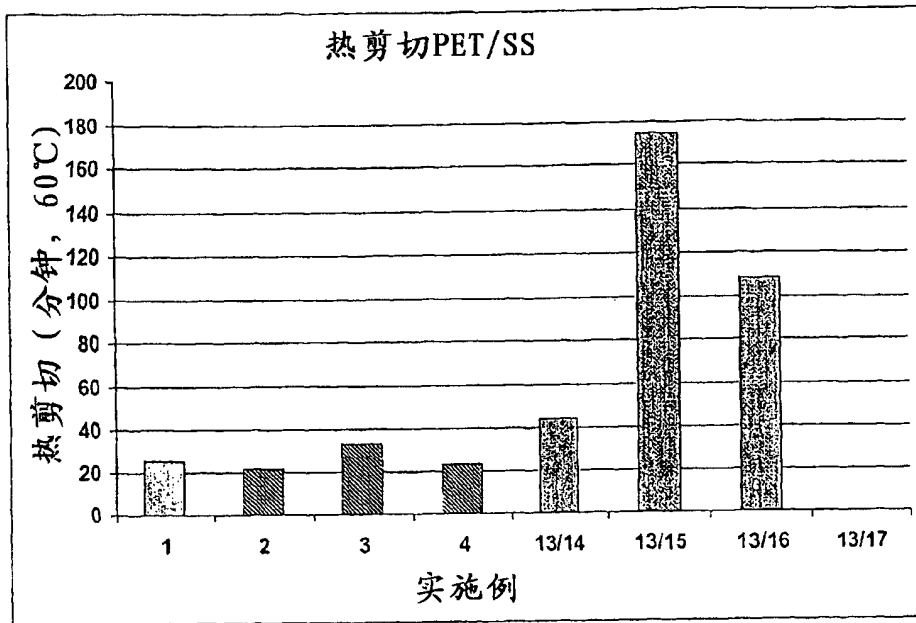


图11

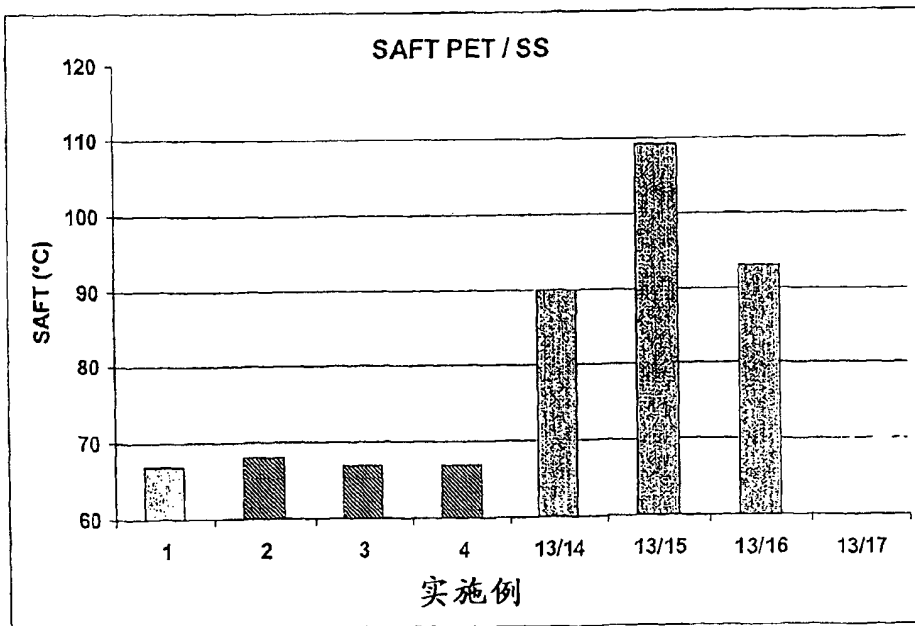


图12

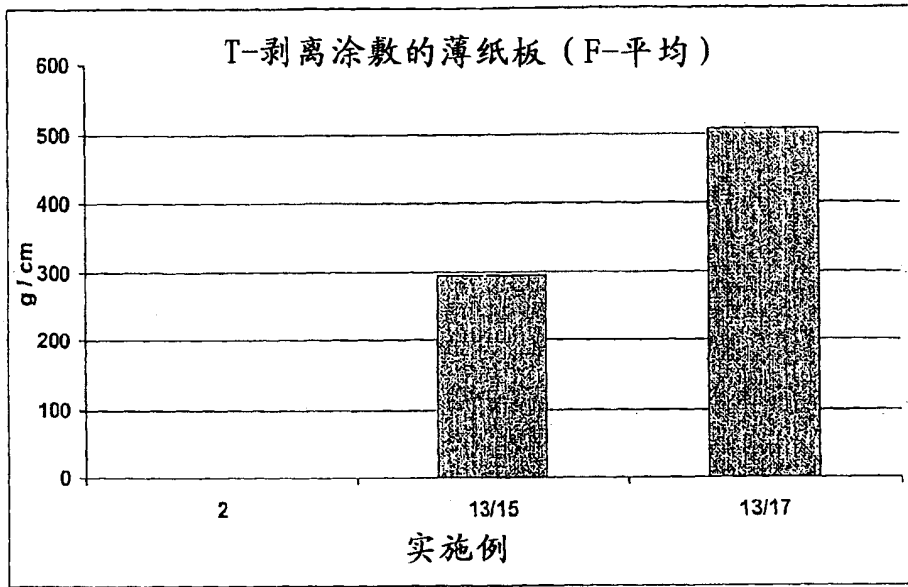


图13

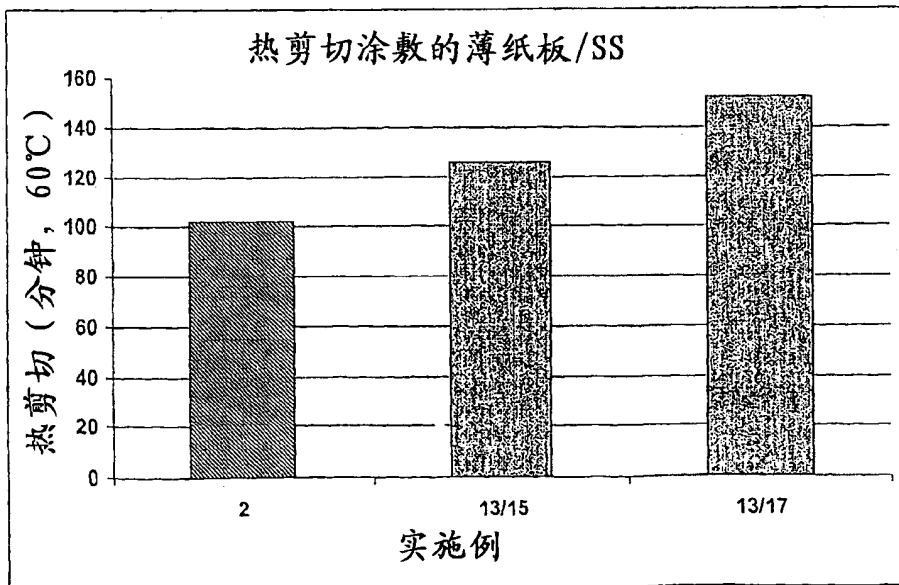


图14

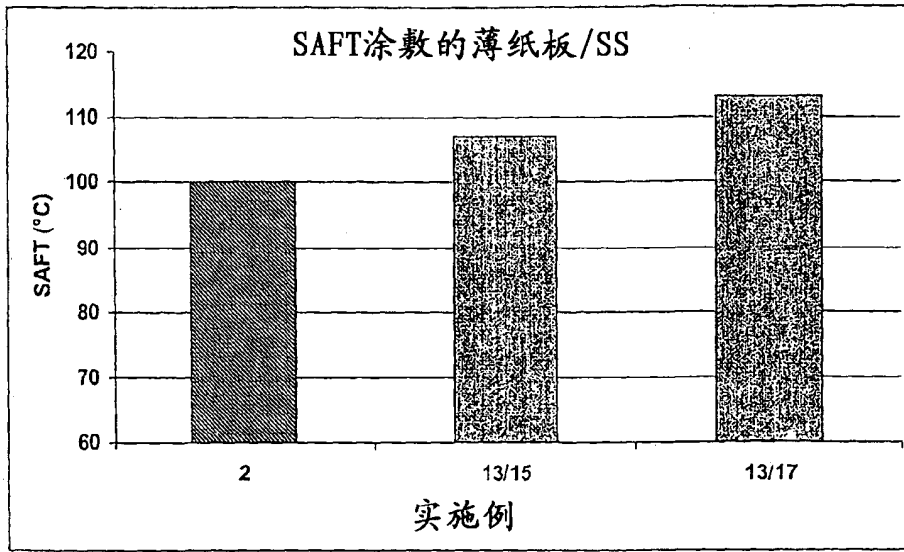


图15

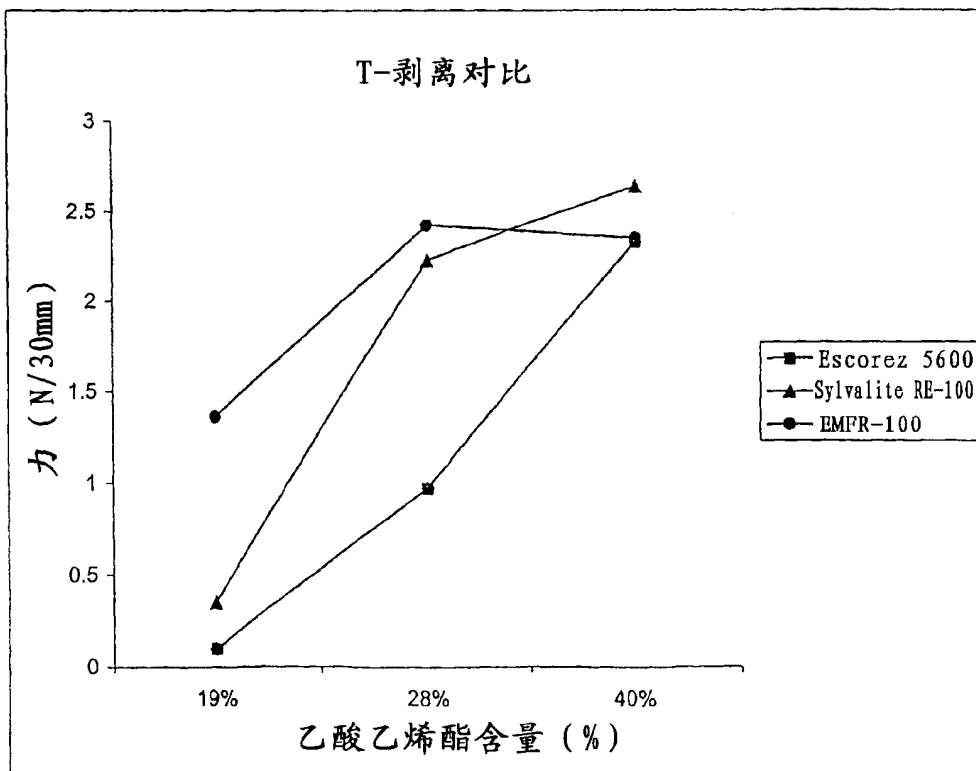


图16