[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 297/04 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510084742.8

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100378135C

[22] 申请日 2002.1.17
[21] 申请号 200510084742.8
分案原申请号 02805190.4
[30] 优先权
[32] 2001. 1.18 [33] US [31] 60/262,554
[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 N·R·M·德克泽尔
J·G·索思威克 M·范迪克
[56] 参考文献
DE2942128A1 1981.4.30
CN117283A 1998.2.11
US5532319A 1996.7.2
JP5-345885A 1993.12.27
审查员 李 娟

[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

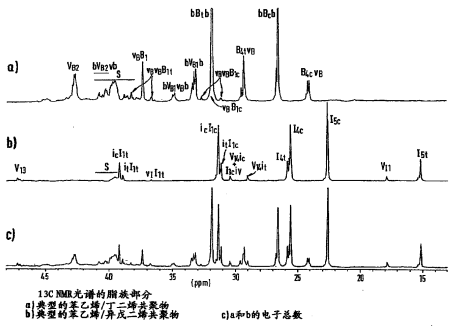
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称

苯乙烯嵌段共聚物在印刷板中的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种粘合剂组合物，包括(i)一种或多种苯乙烯嵌段共聚物，(ii)增粘剂树脂，及(iii)一种或多种增塑剂，其中所述苯乙烯嵌段共聚物或其中的一种具有如下通式 A－C－A(1)，或(A－C)$_n$－X(2)其中各 A 独立地为芳族乙烯基化合物的聚合物嵌段，C 为重量比 B：I 为 30：70－70：30 的丁二烯(B)及异戊二烯(I)的混合聚合物嵌段(B/I)，所述聚合物嵌段 C 具有至多－50℃的玻璃化转变温度(Tg)(根据 ASTME－1356－98 测定)，n 为等于或大于 2 的整数，X 为偶合剂的残基，及其中所述增粘剂树脂具有 3－18％的芳香度(利用 H－NMR 测得的芳族质子的相对百分比)。



1. 一种或多种以下通式的苯乙烯嵌段共聚物在印刷板应用中的用途，

A-C-A （1），或（A-C）n-X （2），

其中各 A 独立地为芳族乙烯基化合物的聚合物嵌段，C 为重量比 B:I 为 30:70-70:30 的丁二烯 B 及异戊二烯 I 的混合聚合物嵌段，所述聚合物嵌段 C 具有至多-50℃的玻璃化转变温度 Tg，所述 Tg 根据 ASTM E-1356-98 测定，n 为等于或大于 2 的整数，X 为偶合剂的残基。

苯乙烯嵌段共聚物在印刷板中的用途

本申请是申请号为 02805190.4 申请的分案申请。

技术领域

一种粘合剂组合物，包括（i）一种或多种苯乙烯嵌段共聚物，（ii）一种或多种增粘剂树脂，及（iii）非必需的一种或多种增塑剂。

背景技术

现有技术中已知基于苯乙烯嵌段共聚物（作为热塑性弹性体成份）的粘合剂组合物。这些组合物例如用作工业胶带的 PSA（压敏粘合剂）、包装胶带及标签、及在一次性柔软制品如尿片、女性护理制品、外科手术覆盖物及类似物的制造中用于粘合或构成制品的多用途热熔性粘合剂组合物中使用。

苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物（S-I-S）及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（S-B-S）被广泛地用于这些粘合剂组合物中。这两类嵌段共聚物都使粘合剂组合物具有与这些嵌段共聚物的各固有特性相关的特定性能。例如，S-I-S 的柔软度使此聚合物成为在胶带及标签的压敏应用中的首选材料。或者，S-B-S 的提高的粘结力使此材料对于作为一次性柔软物品的结构粘合剂别具吸引力。

当混料至热熔性粘合剂 S-I-S 中时，聚合物由于断链作用降解；其分子量降低，且粘合剂的粘结强度降低。另一方面，S-B-S 聚合物倾向于被进一步的化学交联降解，而使粘合剂的粘结强度提高，但也使弹性模量提高，形成过硬及非粘性的粘合剂。S-I-S 及 S-B-S 基粘合剂两者的热分解会破坏粘合剂产品的效用。如可开发出具有较低的分离（断链）或交联倾向的聚合物，将有利于热熔性粘合剂工业。在 EP-669350 及 US-5583182 中，描述了粘合剂组合物，其中苯乙烯嵌段共聚物是 S-B-I-S 型、$(S-B-I)_n-X$ 型或 $(S-I-B)_n-X$ 型嵌段共聚物，其中 S 代表聚苯乙烯嵌段、B 代表聚丁二烯嵌段、I 代表异戊二烯嵌段。具有嵌段共聚物中间

嵌段“B-I”的这些共聚物结合了S-I-S及S-B-S型聚合物的一些特性。然而，其需要制造中间嵌段中的聚二烯的嵌段的工艺，而更为复杂且需要长的聚合时间。也经证实，由于中间嵌段中的嵌段结构，其热稳定性能仍然不足，且配制的粘合剂的热熔体粘度与S-I-S或S-B-S基配方相比，对于工业应用来说过高。

WOOO/14170描述一种以弹性体成份(包括(I)SIS嵌段共聚物及(II)SBS嵌段共聚物）及增粘成份（包括（III）可与所述SIS嵌段共聚物相容的第一烃树脂及（IV）可与所述SBS嵌段共聚物相容的第二烃树脂）为主材料的粘合剂组合物。然而，使用两种嵌段共聚物（SIS及SBS）以及两种烃树脂的需求对于粘合剂组合物的制造并非可有效利用成本的方式，因为其需要粘合剂制造商对挤塑机的昂贵供料及计量系统作大笔投资。

DE－2924128公开了一种熔融粘合剂，其包括：具有通式A－B－A的嵌段共聚物，其中A是聚苯乙烯嵌段，B可以是由70：30－5：95的丁二烯和异戊二烯的混合物衍生的聚合物嵌段；增粘剂树脂；稀释剂油和添加剂。

实际上，在例举的粘合剂组合物中的增粘剂树脂是树脂的混合物，例如在实施例中的增粘剂是50份甘油松香酯（FLORAC 85）和50份合成的聚萜烯树脂（WINGTACK 95）。

要求这样的混合物与基础粘合剂聚合物要合理地相容。然而，该文献并没有教导通常可商购的增粘剂与含丁二烯的嵌段共聚物相容性的不足。因此，所述文献并没有教导使具有无规共聚的丁二烯和异戊二烯的中间嵌段的嵌段共聚物与用于进一步改进最终性能的特定选择的增粘剂树脂的结合。

EP0802251A1公开了在包括S－B－S和/或S－I－S嵌段共聚物的粘合剂组合物中的特定增粘剂树脂，其中S是聚苯乙烯嵌段，B是聚丁二烯嵌段，I是聚异戊二烯嵌段。该文献教导了发现合适的树脂以增粘嵌段共聚物和特别是S－B－S嵌段共聚物的难度。在说明书第4页第26－27行，教导了增粘的含丁二烯的嵌段共聚物对粘合剂工业来说通常是麻烦的。

而且，从该文献中（例如第 4 页第 47－49 行），本领域技术人员将意识到，含丁二烯的嵌段共聚物是更难于增粘的，和含丁二烯的聚合物可能的较低粘合程度。在该文献中，无一例举的粘合剂组合物实际上包括具有由丁二烯和异戊二烯构成的橡胶嵌段的嵌段共聚物，或嵌段共聚物 S－I－S 和 S－B－S 的混合物。

US5532319 公开了一种嵌段共聚物组合物，其包括 20－90 重量％的至少一种选自通式（S－B－I）$_n$X 的嵌段共聚物和通式（S－I－B）$_n$X 的嵌段共聚物的嵌段共聚物，80-10 重量％的至少一种选自通式 S－B－I 的嵌段共聚物和通式 S－I－B 的嵌段共聚物的嵌段共聚物。该文献还公开了包括以上所述的特定的嵌段共聚物组合物作为基础聚合物的压敏粘合剂。

以上文献没有教导通过使用选择的特定粘合剂树脂并结合特定选择的嵌段共聚物来进一步改进粘合剂的性能，其中所述嵌段共聚物具有丁二烯和异戊二烯的无规共聚的混合物作为中心嵌段。

如现有技术中所表明的，S-B-S 及 S-I-S 型共聚物的混合物并未提供可接受的选择。因此，仍需要一种热稳定性至少与基于 S-I-S 的粘合剂组合物相等，且实际上优于基于 S-I-S、S-B-S 和/或 S-I-B-S 型嵌段共聚物的粘合剂组合物，且可基于单一的烃树脂作为增粘剂树脂的压敏粘合剂组合物。

发明概述

因此，提供一种粘合剂组合物，其包括（i）一种或多种苯乙烯嵌段共聚物，（ii）增粘剂树脂，及（iii）一种或多种增塑剂，其中所述苯乙烯嵌段共聚物或其中的一种具有以下一般结构：

A-C-A （1） 或（A-C）n-X （2）

其中各 A 独立地为芳族乙烯基化合物的聚合物嵌段，C 为重量比 B:I 在 30:70-70:30 的范围内的丁二烯（B）和异戊二烯（I）的混合聚合物嵌段（B/I），及所述聚合物嵌段 C 具有至多-50℃的玻璃化转变温度（Tg）（根据 ASTM E-1356-98 测定），n 为等于或大于 2 的整数，及 X 为偶合剂的残基，及其中所述增粘剂树脂为芳族烃树脂。

发明详述

成份（i）

本发明的组合物中使用的嵌段共聚物是具有由以下通式所表示的结构的嵌段共聚物

A-C-A （1）或（A-C）n-X （2）

其中各 A 独立地为芳族乙烯基化合物的聚合物嵌段，C 为重量比 B:I 在 30:70-70:30 的范围内的丁二烯（B）及异戊二烯（I）的混合聚合物嵌段（B/I），及所述聚合物嵌段 C 具有至多-50℃的玻璃化转变温度(Tg)（根据 ASTM E-1356-98 测定），n 为等于或大于 2 的整数，X 为偶合剂的残基。

作为用于本发明的芳族乙烯基化合物的例子，可以提及苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯、及乙烯基萘。其中，从易得性、反应性、及所得嵌段共聚物的物性角度来看，苯乙烯尤其优选。A 聚合物嵌段可包含少量除芳族乙烯基化合物外的共单体，例如，至多 5 重量%的可共聚合单体如丁二烯和/或异戊二烯（以全部嵌段的重量计）。这些聚合物嵌段 A 优选具有 9,500-25,000 的真分子量。

混合聚合物中间嵌段（B）是由作为共聚合单体的丁二烯及异戊二烯组成，虽然其也可包含少量的共聚单体，例如至多 5 重量%的可共聚合单体如苯乙烯（以全部嵌段的重量计）。

在本发明的嵌段共聚物中，以全部嵌段共聚物计，结合芳族乙烯基化合物的比例是 10-50 重量%，优选 15-45 重量%。结合丁二烯的比例是 15-65 重量%，优选 20-60 重量%。结合异戊二烯的比例是 15-65 重量%，优选 20-60 重量%。这些结合单体的量（加上可共聚合单体，如果有）的总和为 100 重量%。如果结合芳族乙烯基化合物的比例低于 10wt%，则当将所得的嵌段共聚物用作例如压敏粘合剂的基础聚合物时，固着力将降低。另一方面，任何超过 50 重量%的比例一般将产生粘性降低的压敏粘合剂。

本发明的嵌段共聚物优选均具有 100,000-500,000、更优选 150,000-250,000 的重均分子量（Mw，以聚苯乙烯表示），根据凝胶渗透

色谱法（GPC，采用后面描述的方法）测定。

本发明的嵌段共聚物优选均含有以共轭二烯的重量计至多 15 重量%的 1,2-乙烯基键和/或 3,4-乙烯基键。本发明的嵌段共聚物在 0-50℃的粘弹性测量中优选均具有 1-300MPa 的储能模量（G'），及在-50℃或以下的温度仅有一个可归因于混合丁二烯/异戊二烯聚合物嵌段的关于损耗角正切（tanδ）的峰。当将具有低于 1 MPa 的储能模量（G'）的嵌段共聚物用作压敏粘合剂的基础聚合物时，则 PSA 的固着力将降低。另一方面，任何超过 300MPa 的储能模量将产生粘性降低的压敏粘合剂。

本领域技术人员可理解，在具有块状中间嵌段结构的聚合物（其中至少 95 重量%的各单体是均聚物嵌段的部分）及具有混合中间嵌段结构的聚合物（其中未发生显著的单一均聚物嵌段形成）之间的差异。例如，可将具有混合中间嵌段的聚合物定义为具有低于 100 个单体单元，优选低于 50 个单体单元，更优选低于 20 个单体单元的均聚物嵌段平均长度。

均聚物嵌段平均长度可利用各种方法测定。本申请中所使用的方法以碳-13NMR 为基础（此方法详细描述于实验部分）。

本发明的嵌段共聚物可例如通过将由阴离子聚合作用制备的活性二嵌段共聚物与偶合剂偶合而制得。

关于偶合剂的例子，可提及锡偶合剂如二氯化锡、二氯化单甲基锡、二氯化二甲基锡、二氯化单乙基锡、二氯化二乙基锡、三氯化甲基锡、二氯化单丁基锡、二溴化二丁基锡、二氯化单已基锡及四氯化锡；卤化硅偶合剂如二氯硅烷、单甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、单乙基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、单丁基二氯硅烷、二丁基二氯硅烷、单已基二氯硅烷、二已基二氯硅烷、二溴硅烷、单甲基二溴硅烷、二甲基二溴硅烷、四氯化硅及四溴化硅；烷氧基硅烷如四甲氧基硅烷；二乙烯基芳族化合物如二乙烯基苯及二乙烯基萘；卤化链烷如二氯乙烷、二溴乙烷、二氯甲烷、二溴甲烷、二氯丙烷、二溴丙烷、氯仿、三氯乙烷、三氯丙烷及三溴丙烷；卤化芳族化合物如二溴苯；环氧化合物如双酚 A 的二环氧甘油醚等等（例如，以商品名 EPON 销售的那些）及其他偶合剂如苯甲酸酯、CO、2-氯丙烯及 1-氯-1、3-丁二烯。其中优选 EPON 环氧化合物（例

如，EPON825）、二溴苯、四甲氧基硅烷等。

因此，成份（i）可包括根据通式（1）或（2）的偶合聚合物和中间二嵌段的例如100/0-30/70的重量比的混合物。

通式（1）和（2）的嵌段共聚物可由制备S-B-S型嵌段共聚物和/或S-I-S型嵌段共聚物的常用方法制备，只是相应使用丁二烯/异戊二烯的混合物。在本发明的嵌段共聚物的制备中重要的是避免均聚物嵌段形成，确保适当的B/I比，及产生聚合物嵌段（其中无规中间嵌段具有-50℃或以下的Tg）。这一般不使用随机发生器（randomizer）（例如Kuraray在氢化苯乙烯异戊二烯/丁二烯嵌段共聚物的制造中使用的，参见US 5618882）。也可有利地通过在混合中间嵌段的形成过程中加入一种或两种共聚单体来适应修改该方法。

本发明的组合物优选包括100重量份的至少一种选自嵌段共聚物（1）和（2）的嵌段共聚物。

成份（ii）

作为增粘剂的适当的芳族烃树脂是具有3-18%、优选4－14％的相对芳烃百分比（基于通过H-NMR测得的相对于分子中的质子总数的芳族质子）的那些。

适当的增粘剂树脂可选自一般称为混合脂族/芳族树脂的类型或所谓的热反应性烃树脂。这些烃树脂具有混合的芳族及脂族组成。用于制备这些树脂的料流包含C-9成份（茚及苯乙烯）及各种其他的C-5单体或C-5二聚物。

适当的混合脂族/芳族树脂及热反应性烃的例子包括EXCOREZ 2101（Exxon Chemicals）;Wingtack ET及Wingtack 86（Goodyear Chemicals）;Piccotac MBG 222、223及HERCOTAC 205（Eastman）（商品名）。

优选的增粘剂树脂为Wingtack ET，尤其由于其颜色非常淡。

本发明的组合物优选包含50-400份重量，更优选100-300份重量的增粘剂。

成份（iii）

适当的增塑剂包括塑化油如具有链烷烃或环烷烃特性的低芳族含量

烃油（碳芳族分布＜5%，优选＜2%，更优选 0%，根据 DIN 51378 测得）。这些产品可购自 Royal Dutch/Shell Group 公司，如 SHELLFLEX、CATENEX、及 ONDINA 油。其他的油包括购自 Witco 的 KAYDOL 油、或购自 Arco 的 TUFFLO 油。其他的增塑剂包括相容的液体增粘树脂如 REGALREZ R-1018。（SHELLFLEX、CATENEX、ONDINA、KAYDOL、TUFFLO 及 REGALREZ 为商品名）。

也可加入其他的增塑剂，如烯烃低聚物；低分子量聚合物（＜30,000 克/mol），如液态聚丁烯、液态聚异戊二烯共聚物、液态苯乙烯/异戊二烯共聚物或液态氢化苯乙烯/共轭二烯共聚物；植物油及其的衍生物；或石蜡及微晶蜡。

本发明的组合物可包含（但并不必需）增塑剂。若其包含，则组合物包含至多 200 份重量，优选 5-150 份重量，更优选 10-130 份重量的增塑剂。事实上，可通过所述共聚物的制造商将嵌段共聚物（i）或其中的每种与少量的增塑剂预掺混。

其他成份（非限制性）

可将其他的橡胶成份加入本发明的粘合剂组合物中。本领域也已知可加入各种其他的成份以改进粘合剂的粘性、气味、颜色。也可加入抗氧化剂及其他的稳定化成份以保护粘合剂不受由热、光及加工或在储存过程中所引起的降解。

可使用几种类型的抗氧化剂，包括主抗氧化剂如受阻酚或次抗氧化剂如亚磷酸盐衍生物或其掺混物。市售的抗氧化剂的例子为购自 Ciba-Geigy 的 IRGANOX 565（2,4-双（正辛硫基）-6-（4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基）-1,3,5-三嗪）、购自 Ciba-Geigy 的 IRGANOX 1010（四-亚乙基-（3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯）甲烷）及购自 Uniroyal 的 POLYGARD HR（三-（2,4-二-叔丁基-苯基）亚磷酸酯）。也可使用用于保护聚丁二烯链段的胶凝的其他抗氧化剂，如购自 Sumitomo 的 SUMILIZER GS（2[1-（2-羟基-3,5-二-叔戊苯基）乙基]-4,6-二-叔戊苯基丙烯酸酯）；购自 Sumitomo 的 SUMILIZER T-PD（季戊四醇基四（3-十二硫基丙酸酯））；或其混合物。（IRGANOX、POLYGARD 及 SUMILIZER 为商品名）。

组合物的制备

对于粘合剂组合物的制备方法并无特殊的限制。因此，可使用任何方法，如利用辊、班伯里混合机或道尔顿捏合机的机械混合方法，热熔方法（其特征在于通过使用装备有搅拌器如高剪切 Z-叶片混合机的熔融罐或通过单或双螺杆挤出机进行加热及混合），或溶剂方法（其中将配合成份倒入适当的溶剂中并搅拌），从而制得压敏粘合剂组合物的均质溶液。

组合物的用途

本发明的 PSA 组合物可利用适当的涂布机、不使用任何溶剂（例如，热熔体）或以其溶液的形式涂布到基底材料如纸张或塑料薄膜上，从而制得各种压敏粘合剂带或片。其也可不涂布到基底材料上，作为粘合剂或密封剂使用。

事实上，本发明的嵌段共聚物的热稳定性优异，因此当将其加热及熔融时，其熔体粘度几乎不随时间变化。因此，本粘合剂组合物由于在高温下具有良好的流动性，而特别有利于作为热熔型压敏粘合剂组合物。

在标签制造中，使面料、压敏粘合剂层及释放衬垫的层压材料经过将层压材料转变为商业上有用的标签及标签原料的装置。此方法尤其包括模切及基体剥离，而将标签留于释放衬垫上。由 US5,663,228 可知使用 S-I-S 和 S-B 或 S-B-S 嵌段共聚物的掺混物可达到良好的转化性。可利用本发明的嵌段共聚物达到相同的转化性。

此外，具有混合中间嵌段的嵌段共聚物可具有其他的用途。例如，可将这些混合聚二烯中间嵌段共聚物用于涂布在道路、条状物及标识符号以改善交通安全的道路标志漆（RMP）配方中。RMP 通常是由粘结剂（烃树脂、聚合物、增塑剂）及填料（颜料、矿物填料及反射性玻璃珠）所组成。嵌段共聚物在粘结剂中的作用是提供强度、挠性、抗蠕变性，并且提供低温性能。本嵌段共聚物可显著地改进这种 RMP 的低温性能。

在印刷板的应用中，S-I-S 嵌段共聚物可赋予所需的挠性和适合性，但当暴露至 UV 光时其具有相当缓慢的反应性。另一方面，S-B-S 嵌段共聚物较硬，但其当 UV 光辐射时会较快速且更有效地交联。混合 S-B/I-S

嵌段共聚物在一个分子中良好地结合了各等级的优点。

下面将通过参照以下的实施例及比较实施例更具体描述本发明。然而，本发明并不仅限于这些实施例。顺便提及，除非特别说明，否则在以下的实施例中所使用的所有“份”或“份数”及“%”是指重量份或重量份数及重量%。根据以下方法测量物性。

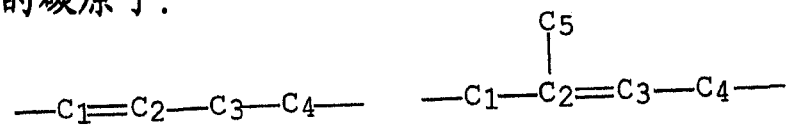
图 1、2 和 3

图 1 和 2 是 NMR 光谱，用于解释通过 13C NMR 光谱法测定具有混合中间嵌段的嵌段共聚物的均聚物嵌段的平均长度的方法。

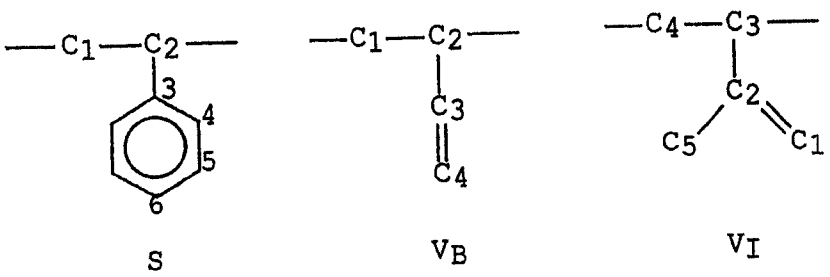
图 3 比较了现有技术中聚合物（EP－669350，US－A－5583182）和本发明聚合物的 C1 3NMR 光谱。

图 1a 显示典型 S-B 嵌段共聚物的脂族区域。存在于 45 及 38ppm 间的聚苯乙烯峰并未干扰聚丁二烯（pB）光谱。S-B 聚合物包含相当高含量的乙烯基单元，结果，光谱中包含证实彼此紧邻的两个乙烯基单元的存在的峰。图 1b 显示典型 S-I-S 嵌段共聚物的脂族区域。其中，聚异戊二烯嵌段（pI）中的乙烯基含量（V_I）更少。图 1c 显示将前述的两光谱电子加合的结果。在此光谱中，存在 pB 嵌段及 pI 嵌段的所有典型的峰。

在各光谱中，将相关的峰以字母和数字的组合表示。大写字母是指造成峰的单体；“B”代表 1,4-丁二烯，“I”代表 1,4-异戊二烯，“S”代表苯乙烯。“V”是指乙烯基，其可为 1,2-丁二烯或 3,4-异戊二烯。如该说明尚不清楚，则“V_B”及“V_I”是分别用于 1,2-丁二烯及 3,4-异戊二烯。在此处所论述的样品中并不存在 1,2-异戊二烯。数字是指下列方式中特定单元的碳原子：



B_c 和 B_t　　I_c 和 I_t



S　　V_B　　V_I

顺式和反式构型分别以下标“c”及“t”表示。小写字母“b”及“i”是指影响所讨论单体（以大写字母表示）的化学位移的相邻单体。

这些指定是依据两项假设：i）聚合物是“规则的”，即所有单体头尾连接；及ii）特定碳原子的化学位移仅取决于至多隔开4个碳键的碳，即由于丁二烯及异戊二烯的1,4构型（其与1,2单体相比相对长），仅可区别二单元组。

图2a及b显示用作典型聚合物的分别具有4/1及1/3的丁二烯/异戊二烯比的两种混合丁二烯/异戊二烯共聚物的脂族区域。在此，可看到明显归因于紧邻1,4-异戊二烯单体及反向的1,4-丁二烯单体的存在的一些额外峰。这些峰是混合丁二烯/异戊二烯共聚物的特征，并将其标示于图2a。这些特征峰的化学位移如下：

相关碳	化学位移（ppm）
$^{bI_{1t}}$	38.9
$^{iB_{1t}}$	32.3
$^{bI_{1c}}$	31.1
$^{B_{4t}i}$	30.4
$^{I_{4c+t}b}$	27.3和27.2
$^{iB_{1c}}$	27.0
$^{B_{4c}I}$	25.1

图3a是在中间嵌段具有嵌段的现有技术的嵌段共聚物的光谱。

图3c是具有混合中间嵌段的本发明的嵌段共聚物的光谱。虽然此光谱与合成光谱1c相当类似，但其不同处在于归因于彼此紧邻的两个1,2-丁二烯单体的存在的特征峰被混合聚合物嵌段的特征峰所取代。

测定均聚物嵌段平均长度

此部分中描述如何使用混合聚合物在特性NMR位移的峰的积分来计算均聚物嵌段平均长度。

计算嵌段长度的方程式如下：

$$\text{异戊二烯嵌段长度}=\frac{i_cI_{1t}+i_tI_{1t}+i_cI_{1c}+i_tI_{1c}+I_4i_1}{2\times sub}+1$$

$$\text{丁二烯嵌段长度}=\frac{bB_tb+bB_cB}{2\times sub}+1$$

其中 sub 是相当于:

$$\frac{i_4B_t+i_4B_c+I_4b+B_ti+B_ci+bI_{1t}+bI_{1c}}{4}$$

例如，对图 2 和 3 中的光谱使用这些方程式，得到以下的平均嵌段长度:

聚合物（B:I）	平均 pB 嵌段长度	平均 pI 嵌段长度
2a（4:1）	8.7	1.5
2b（1:3）	1.9	4.8
3a（1:1）	2.5	2.3

试验方法

如 Pressure Sensitive Tape Council 的压敏胶带的试验方法手册、压敏材料的标准 FINAT 试验方法、压敏胶带的 AFERA 试验方法及 ASTM 的相关方法所述，对这些配方进行标准的剥离、粘性、粘结强度及粘度试验。在涂布中使用不同的测试表面：如由 FINAT 所推荐的镀铬不锈钢板（No.304）（ss）、牛皮纸或聚乙烯薄膜（PE）。

- 滚球粘性（RBT）是钢球以标准起始速度在粘合剂薄膜上滚动的距离(cm)(Pressure Sensitive Tape Council 试验 No.6;ASTM D3121-73)。小的数值表示干粘性（aggressive tack）。
- 下垂试验(Flap Test)是用于模拟胶带在纸板箱上的密封力的试验。仪器由 E.T.S Holland 所开发。将胶粘带粘着在牛皮纸上，在带的一端施加 1kg 的重量。下垂试验是测定粘着在牛皮纸上直到掉下来所需的时间。
- 固着力（HP）是在标准负荷（1kg、2 或 5kg）下，在 2°剪切下自标准试验表面(钢=ss、牛皮纸、PE 薄膜)扯下一标准面积(1.3×1.3cm)的胶带所需的时间（Pressure Sensitive Tape Council 方法 No.7;

ASTMD-3654-82)。长的时间表示高的粘着强度。结果以小时(h)或分钟(min)表示。将失败方式的类型表示为粘着失效(AF)或粘结失效(CF)。此试验可在室温(约23℃)或在更高温下进行,视试验而定。例如,在尿片的组成粘合剂中,固着力是在40℃下在PE上测试。

- 环结粘性(loop tack, LT)是使用PSTC-5及FTM 9环结粘性方法测定。高数值LT表示干粘性。结果以牛顿/25毫米(N/25mm)表示。
- 剥离粘着力(PA)是利用Pressure Sensitive Tape Council方法No.1及ASTM D3330-83测定。当将试验胶带自钢基材剥离时,大的数值表示高强度。结果以牛顿/25毫米表示。
- SAFT(剪切粘着失效温度)是利用2.5×2.5cm聚酯薄膜对1kg重量的镀铬ss板测量。将样品置于烘箱中,使温度以22℃/分钟的速度升高。SAFT是测量搭接剪切组件失效的温度。
- 热熔体粘度(HMV)是利用回转粘度计,依据ASTM D-3236-78测量。粘度是以使浸于流体中的锭子在恒定速度下旋转所需的扭矩测量。将样品置于设有布洛克菲尔德热单元(Brookfield Thermocell)的RVTDV-II中,及在120℃-190℃的温度范围内测量热熔体粘度。将结果以帕斯卡.秒(Pa.s)表示。
- 聚合物及粘合剂配方的粘弹性能是利用动态机械分析仪(购自Rheometrics Inc.的RDA-II)在平行板模式(具有2毫米间隙的7.9毫米直径板)中在宽的温度范围内测定。对各样品,在10弧度/秒(rad/s)的固定的角频率下测量储能模量G'、损耗模量G''及tanδ峰;温度梯度为5℃/分钟。
- 玻璃化转变温度Tg是利用差示扫描量热法以40℃/分钟的温度吹扫测定。Tg是在转变的开始测量。
- 聚苯乙烯含量是利用1H NMR测定。
- 均聚物嵌段平均长度是利用13C NMR、使用本文前面描述的方法测定。聚合物样品的13C NMR光谱是利用在125MHz下操作的Bruker AMX-500 FT光度计测得。利用90°13C激发脉动及10秒的重现率记

录定量质子去偶合光谱。使用在 CDC13 中的 10%（w/w）的聚合物溶液。为改进松驰时间，加入 0.1mol/l 的乙酰丙酮铬。应用线加宽为 2Hz。参比光谱，使得反-聚丁二烯的脂族碳是在 31.9ppm。

实施例

嵌段共聚物 B-F 的合成

利用活化氧化铝将环己烷、苯乙烯、丁二烯及异戊二烯纯化，并贮存在 4℃的氮气氛中。使用购自 Aldrich 的二溴乙烷（EDB）作为偶合剂。在合成的前，制备丁二烯及异戊二烯的单体混合物（重量/重量比示于表 1），并贮存在 4℃的氮气中。如此使用此混合物。

将环己烷加入设有螺旋搅拌器的高压釜中，将内容物加热到 50-60℃。计量加入作为引发剂的仲丁基锂，随后立即加入苯乙烯单体，使其聚合完全。使反应温度提高至 70℃，在此温度下计量加入丁二烯/异戊二烯单体混合物（B/I），并使其反应。使生成的二嵌段与过量的 EDB 偶合。非必需地利用仲丁基锂将此过量清除，随后再加入乙醇作为终止剂。使反应混合物冷却至 40℃，将其输送至掺混容器，添加稳定包（包括 IRGANOX 565 及三（壬酚）亚磷酸酯 0.08/0.35phr 作为环己烷溶液），并在室温下搅拌。利用蒸气凝聚处理制得干橡胶，随后在烘箱中干燥。

通过 GPC 根据描述于 J.R.Runyon 等人的 J.Polym.Sci，13,2359（1969）中的方法分析聚合物。表 1 列出成份的用量。 GPC 分析的结果示于表 2。表 2 也包含比较聚合物 A（按 EP-0669350 中的描述制备的包含 I/B 重量比为 50/50 的 I-B 嵌段共聚物中间嵌段的 S-I-B-S 嵌段共聚物）的相关性能。

实施例中所使用的其他成份列于表 3。

表 1

聚合物	A	B	C	D	E	F
环己烷（1）	14	14.1	6	6	6	6
引发剂（mmol）	14.1	14.3	12.7	15.2	12.9	17.5
苯乙烯（克）	159.6	153.4	135.3	163.9	141.8	256.7
B/I（比）	50/50 嵌段	50/50 嵌段	70/30	30/70	1:1	1:1
B/I（克）	430.0 B 433.8 I	848.0	778.6	942.7	664.0	598.1
过量 EDB（mol%）	20	15	20	20	15	21
清除剂（mmol）	2.7	2.1	-	-	-	-
乙醇（ml）	0.5	0.5	1.0	1.0	0.9	1.2

表 2

聚合物	A	B	C	D	E	F
Mw 聚苯乙烯*10^3	10.8	10.9	10.7	10.8	11	14.8
总 Mw *10^3	222	217	259	227	195	154
偶合效率%	86	83	81	85	87	86
聚苯乙烯含量 wt%	15.5	15.3	14.8	14.8	17.6	30
B/I（比）	50/50	50/50	70/30	30/70	50/50	50/50
B 中的乙烯基 wt%	8	8	8	8	8	8
I 中的乙烯基 wt%	5	5	5	5	5	5

表 3

D-1107	KRATON D-1107 是含 15%的聚苯乙烯的线型苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物，其具有 225,000 的总分子量，83%的偶合效率。
D-1160NS	KRATON D-1160 NS 是具有 19%的聚苯乙烯含量、178,000 的总分子量及 100%的偶合效率的线型苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。
D-1161NS	KRATON D-1161 NS 是具有 15%聚苯乙烯含量、220,000 的总分子量及 81%的偶合效率的线型苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。
D-1165NS	KRATON D-1165 NS 是具有 30%聚苯乙烯含量、141,000 的总分子量及 81%的偶合效率的线型苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。
D-1122	KRATON D-1122 是具有 37%的聚苯乙烯含量、143,000 的总分子量及 90%的偶合效率的多臂苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。
R-1090	REGALITE-R-1090 是 Herculcs B.V.制造的具有 88℃的软化点、1.8%的芳香度的完全氢化芳族树脂。
S-5100	REGALITE S-5100 是 Hercules B.V.制造的具有 100℃的软化点、16%的芳香度的 50%氢化芳族树脂。
R-7100	REGALITE R-7100 是 Hercules B.V.制造的具有 102℃的软化点、11.2%的芳香度的 70%氢化芳族树脂。
MBG 212	MBG 212 是由 Hcrcules B.V.开发的具有 95℃的软化点、0%的芳香度的实验脂族烃树脂。
MBG222	MBG 222 是由 Hercules B.V.开发的具有 85℃的软化点、3.8%的芳香度的实验脂族烃树脂。
MBG223	MBG 223 是由 Hcrcules B.V.开发的具有 88℃的软化点、11.3%的芳香度的实验脂族烃树脂。
P-95	PSCCOTAC 95 是 Hercules B.V.制造的具有 95℃的软化点、0%的芳香度的 C5 脂族烃树脂。
E-2203	ESCOREZ 2203 是 Exxon Chemicals 制造的具有 93℃的软化点、2.2%的芳香度的改性脂族烃树脂。
E-2101	ESCOREZ 2101 是 Exxon Chemicals 制造的具有 93℃的软化点、13.15%的芳香度的改性脂族烃树脂。
W Extra	WINGTACK EXTRA 是 GOODYEAR Chcmicals 制造的具有 97℃的软化点、2.5%的芳香度的改性脂族烃树脂。
W ET	WINGTACK ET 是 GOODYEAR Chcmicals 制造的具有 94℃的软化点、4.2%的芳香度的改性脂族烃树脂。
W 86	WINGTACK 86 是 GOODYEAR Chcmicals 制造的具有 86℃的软化点、9.6%的芳香度的改性脂族烃树脂。
H-205	HERCOTAC 205 是 Hercules B.V.制造的具有 98℃的软化点、13.5%的芳香度的改性脂族烃树脂。
C-925	CATENEX 925 是购自 Deutsche Shell Aktiengesellschaft 的环烷油
C-956	CATENEX 956 是购自 Deutsche Shell Aktiengesellschaft 的环烷油
O-N68	ONDINA N68 是购自 Deutsche Shell Aktiengesellschaft 的药用环烷白油
I 1010	Irganox 1010 是购自 Ciba-Geigy 的抗氧化剂

实施例 1

表 4 显示各种包含 29%聚合物的粘合剂配方的结果。对比配方 1(CF1)是基于聚合物 A(EP-0669350)。配方 2(F2)是基于聚合物 B。对比配方 3(CF3)是基于 D-1161NS。

结果显示，F2 在镀铬不锈钢上具有较佳的固着力值(粘结力)，在牛皮纸上具有较佳的下垂试验值，及比 CF1 低的热熔体粘度。

表 4

配方	CF1	F2	CF3
聚合物 A	100		
聚合物 B		100	
D-1161NS			100
S-5100	200	200	200
C-925	40	40	40
I 1010	1	1	1
RBT 23℃ (cm)	7	8	>30
下垂试验牛皮纸 (min)	180	205	381
LT (N/25mm)	14	10	13
PA 180℃ (N/25mm)	16	14	15
HP ss2kg (h)	17	47	104
SAFT (℃)	85	82	81
HMV (Pa.s)	45	34	13

实施例 2

表 5 显示，在包装胶带粘合剂应用中使用的包含 45%聚合物的粘合剂配方的结果。配方 CF4 及 F5 中的聚合物是相当于前述实施例中描述的配方 CF1 及 F2 中的聚合物。

结果显示，本发明的 F5 在镀铬不锈钢上具有较佳的固着力值(粘结力)，在牛皮纸上具有较佳的下垂试验值，及比 CF4 更好的环结粘性值。这表明本发明的聚合物 B 具有比聚合物 A(EP-0669350)更好的粘着性能。

聚合物 B 具有接近于 D-1107（CF6，其具有较好的滚球粘性值）的粘着性能。

表 5

配方	CF4	F5	CF6
聚合物 A	100		
聚合物 B		100	
D-1107			100
H-205	100	100	100
C-956	45	45	45
I 1010	2	2	2
RBT 23℃（cm）	1	1.6	11
下垂试验（min）	72	215	274
LT（N/25mm）	5	7	10
PA（N/25mm）	10	11	12
HP ss 2 kg（h）	13 AF	>1000	>1000

实施例 3

将实施例 1 的配方 CF1 及配方 F2 置于 177℃的布洛克菲尔德热单元中 24 小时。此后，利用 GPC 分析粘合剂，以评估聚合物的稳定性。

将配方直接注入 GPC 柱中，以仅测量聚合物的分子量。表 6 所示的结果是以具有比初始聚合物大、与初始聚合物相同、及比初聚合物小的分子量的材料的面积百分比表示。

GPC 分析的这三部分的面积的变化表示聚合物的降解程度及其降解机制。

结果显示，CF1（及因此的比较聚合物 A）远不如包含本发明的聚合物 B 的 F2 稳定。事实上，聚合物 A 的高分子量的增加（丁二烯链的交联）及低分子量的增加（异戊二烯链的降解）远大于聚合 B。

表 6

		面积%	
配方	分子质量＞MW	MW	分子质量＜MW
CF1 在老化前	11.1	70.5	18.4
CF1 在 177℃下老化 24 小时后	19.8	47.9	32.3
增加%	78%		75%
F2 在老化前	11.2	68.2	20.6
F2 在 177℃下老化 24 小时后	16.9	49.9	33.2
增加%	50%		60%

实施例 4

表 7 显示，具有不同 B/I 重量比的基于苯乙烯-丁二烯/异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的配方的粘着性能。聚合物 B、C、D 及 KRATON D-1161NS 设计成为具有相同的分子参数，即聚苯乙烯含量百分比、总分子量及偶合效率。

中间嵌段中的丁二烯的增加使聚合物的玻璃化转变温度 Tg 降低，且其对粘着性能具有显著的影响。当中间嵌段中的丁二烯含量增加时，滚球粘性减小（由于较低的值而增加）；在镀铬不锈钢上的固着力减小；热熔体粘度增加及配方玻璃温度 Tg 减小。

表 7

配方	F7	F8	F9	CF10
聚合物 C	100			
聚合物 B		100		
聚合物 D			100	
D-1161 NS				100
S-5100	200	200	200	200
C-925	40	40	40	40
I 1010	1	1	1	1
Tg (℃)	-24	-21	-18	-13
RBT 23℃ (cm)	13.6	8	> 30	> 30
LT (N/25mm)	13	10	13	13
PA (N/25mm)	15	14	17	15
HP ss 2kg(h)	12	47	230	104
SAFT ss 0.5 kg (℃)	79	82	77	81
HMV 177℃ (Pa.s)	52.6	34.8	18.9	13

实施例 5

表 8 显示，包装胶带配方中的基于苯乙烯-丁二烯/异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的配方的粘着性能。CF16 是基于水基丙烯酸乳液的包装胶带。

可将本发明的聚合物 B 及聚合物 C 与多种其他成份，例如与一种或两种烃树脂，与不同类型的烃树脂，与不同的聚合物含量配混。得到的配方产生具有良好包装胶带粘着性能的宽范围的性能。其粘着性能也优于水基丙烯酸胶带。

表 8：包装胶带配方

配方	CF11	F12	F13	F14	F15	CF16
D-1160	100					
聚合物 B		100				
聚合物 E			100	100	100	
MBG212	110		60		55	
MBG223		110				
P-95				55		
H-205			60	55		
MBG222					55	
C-956	10	10	20	10	10	
I 1010	1	3	3	3	3	
RBT 23℃（cm）	29	5.5	18	17	＞30	5
下垂试验（min）	3800	610	1000	3000	1700	250
HP 牛皮纸 40℃（min）	360	90	45	500	600	100
LT ss（N/25mm）	10	11.5	10	12	6	
PA 180° ss（N/25mm）	21	11	16	13	12	
HP ss 2 kg（h）	＞1000	200	＞150	＞150	＞150	
SAFT（℃）	-	99	97	102	-	
HMV 190℃（Pa.s）	56	82	62	90	70	

实施例 6

表 9 显示了在一次性尿片、卫生棉及弹性附件中的成型粘合剂的粘着性能。

配方 F18 及 F19（基于本发明的聚合物 F）具有杰出的的粘性、剥离及在 PE 上的固着力。两者都优于 S-I-S 或 S-B-S 基配方（CF17、CF20）。可将聚合物 F 与 S-I-S 相容树脂、或 S-B-S 相容树脂或两者配混，而在最终应用中提供大的粘着性能组合。基于聚合物 F 的配方显现非常低的配方热熔体粘度，表明这些配方可利用不同的技术，如螺旋喷涂、辊涂、

抒涂容易地涂布。

表 9：成型粘合剂的粘着性能

配方	CF17	F18	F19	CF20
D-1165	100			
聚合物 F		100	100	
D-1122				100
R-1090	250	125		
R-7100			250	220
S-5100		125		
O N68	50	50	50	80
I 1010	3	3	3	3
PE 上的 LT（N/25mm）	0.9	3.5	2	0
PA PE（N/25mm）	11.5	14.5	15	2.5
HP PE 40℃（h）	21	14	3	0.3
LT ss（N/25 mm）	15	31	10	4.5
PA ss（N/25mm）	33	31.5	25	21
HP ss 2 kg（h）	55	62	110	92
SAFT（℃）	91	95	87	84
HMV 177℃ Pa·s	2.2	5.18	3.86	2.88

实施例 7

表 10 比较了 S-I-S 及具有异戊二烯可相容烃树脂（HCR）的本发明的聚合物的粘着性能。

在具有 P-95 及 MBG 212 的配方 CF22 及 CF24 中观察到的低粘性值表明了与中间嵌段的强的不相容性。这些树脂事实上与丁二烯链段不相容。

表 10

配方	CF21	CF22	CF23	CF24
D-1161	100			
D-1160			100	
聚合物 E		100		100
P-95	150	150		
MBG 212			110	110
C-925	40	40		
C-956			10	10
I 1010	3	3	3	3
RBT 23℃（cm）	5	＞30	29	＞30
下垂牛皮纸（min）	23	2	3800	26
HP 牛皮纸 40℃（min）	-	-	360	4
LT ss（N/25mm）	12	0	10	0
PA ss 180°（N/25mm）	13	2	21	1
HP ss 2kg（h）	4	73	＞1000	＞400
SAFT ss（℃）	106	65	114	-

实施例 8

配方 25 是用 SIS 及 SBS 嵌段共聚物的掺混物制成，与 WO/00/14170 中所示的配方类似。

为产生最高的性能，此配方需要两种 HCR，即与异戊二烯相容的 HCR（MBG 212）及与丁二烯相容的 HCR（MBG 223）。

同样地，可将具有（B/I）中间嵌段的嵌段共聚物与双 HCR 体系，即与异戊二烯相容的 HCR（P-95 及 P-212）和与丁二烯相容的 HCR（MBG 223 及 H-205）配混。

表 11

配方	CF25	CF26	CF27
D-1161	50		
D-1102	50		
聚合物 E		100	100
MBG 223	55		60
MBG 212	55	55	110
H-205		55	
P-95			60
C-956	10	10	20
I 1010	3	3	3
RBT 23℃（cm）	5	25	20
下垂牛皮纸（min）	920	2170	1930
HP 牛皮纸 40℃（min）	76	200	2880
LT ss（N/25mm）	11.5	9	7
PA ss 180°（N/25mm）	12	16	13
HP ss 2kg（h）	64	230	＞500
SAFT ss（℃）	97	103	105
HMV190℃ Pa·s	48.8	90	48

实施例 9

令人惊奇地，已发明当将具有混合（B/I）中间嵌段的嵌段共聚物与特定的芳族改性脂族 HCR 配混时，可制得高性能的粘合剂。

配方 F28-F31 显示具有中等含量的芳族结构的 MBG 223、E-2101、W ET 及 W86 都产生高性能的粘合剂。

具有 E-2303 及 W Extra 的配方 CF32 及 CF33（包含较少的芳族结构）并未显现粘性。这是不相容性的表示。

最后，在分子中包含高含量的芳族的具有 H-205 的配方 F34 产生较低性能的粘合剂，但仍可接受。

表 12

配方	F28	F29	F30	F31	CF32	CF33	F34
聚合物 E	100	100	100	100	100	100	100
MBG 223	110						
E-2101		110					
W ET			110				
W 86				110			
W Extra					110		
E-2203						110	
H-205							110
C-956	15	15	15	15	15	15	10
I 1010	3	3	3	3	3	3	3
RBT 23℃ (cm)	4	>20	12	5	-	-	7
下垂牛皮纸 (min)	1300	1400	5000	1600	-	-	230
HP 牛皮纸 40℃ (min)	345	180	260	155	-	-	50
LT ss (N/25mm)	17	12	7	11	0*	0*	14
PA ss 180° (N/25mm)	16	17	14	13	-	-	16
HP ss 2kg (h)	>160	450	>450	>450	-	-	57
SAFT ss (℃)	103	100	112	104	-	-	92
HMV 190℃ Pas	71	71	74	67	-	-	92

*LT=0，因此未作进一步的评估

结论

当将实施例 8 中的结果与实施例 9 中的结果比较时，可以看出，具有低于 3%的芳族 H 百分比的烃树脂未赋予配方粘性。

同样地，具有最高的芳族 H 含量（13.5%）的烃树脂赋予配方低粘结力，虽然一般的性能仍然良好。

可以总结，芳族改性脂族烃树脂需具有 3-18%，优选 3.5-14%的芳族 H 百分比，以产生具有混合（B/I）中间嵌段的嵌段共聚物的最佳粘着性能。

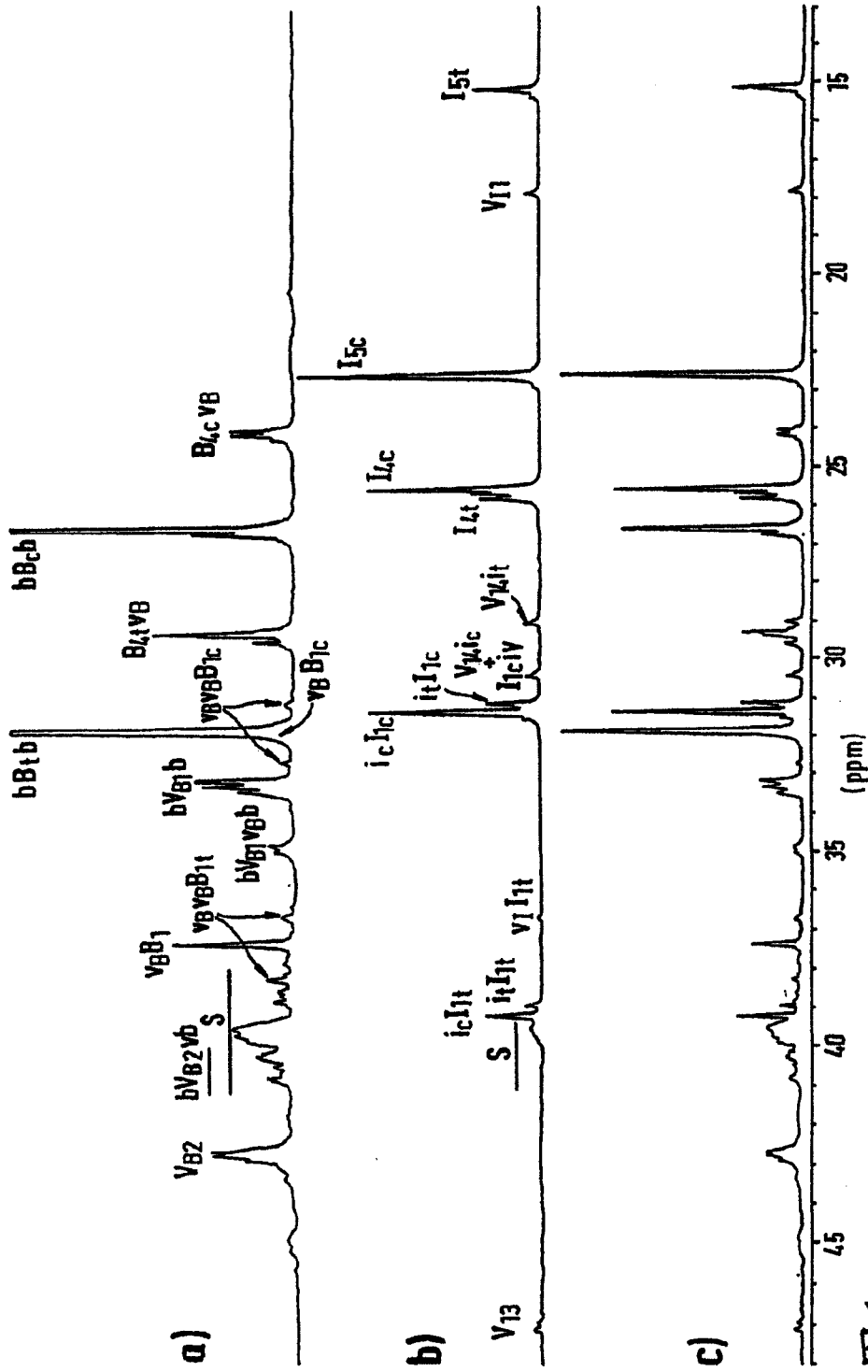


图1：13C NMR光谱的脂族部分
a)典型的苯乙烯/丁二烯共聚物
b)典型的苯乙烯/异戊二烯共聚物 c)a和b的电子总数

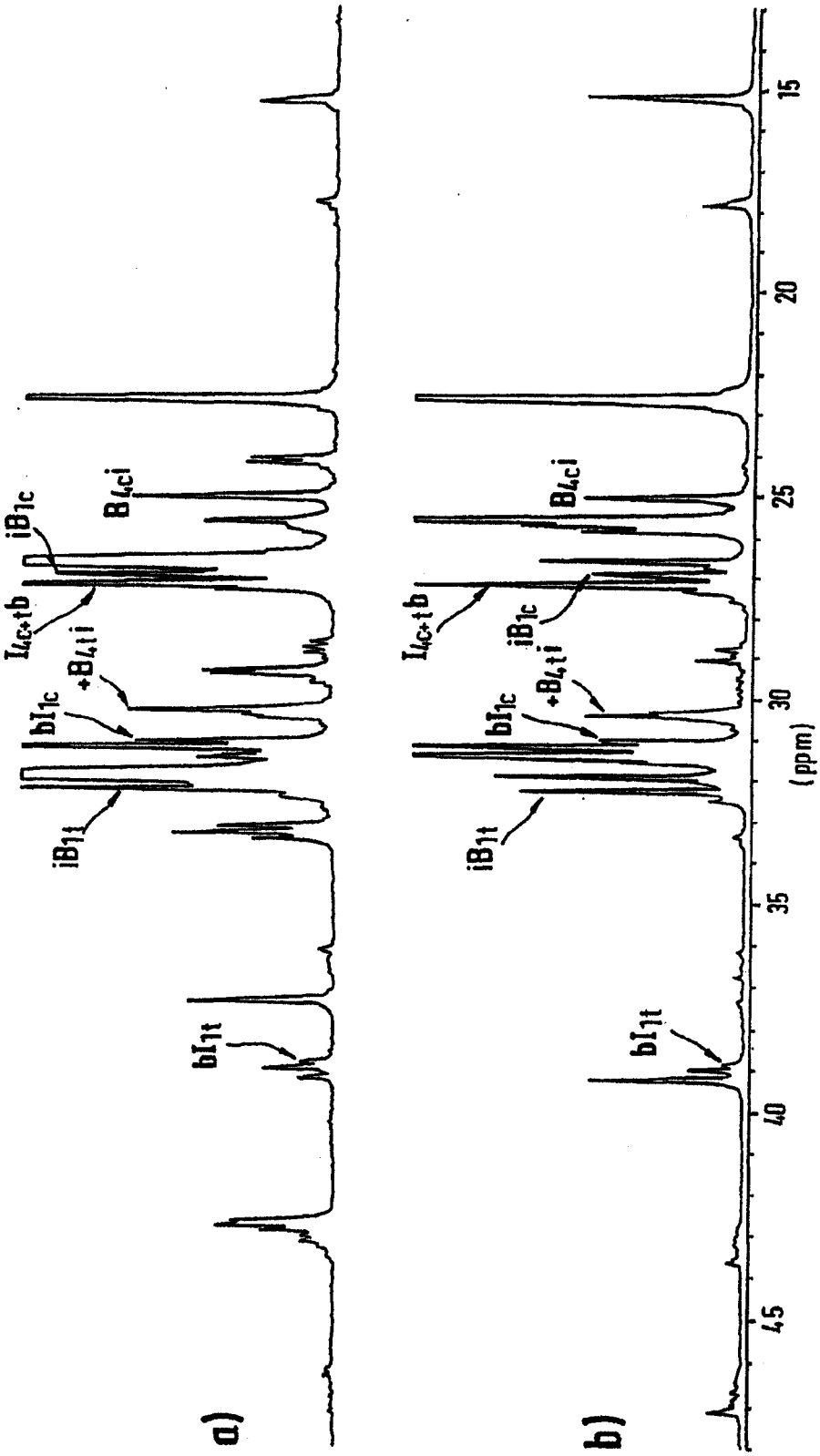


图 2：13C NMR光谱的脂族部分
a) 混合的丁二烯/异戊二烯共聚物B/I=4/1
b) 混合的丁二烯/异戊二烯共聚物B/I=1/3

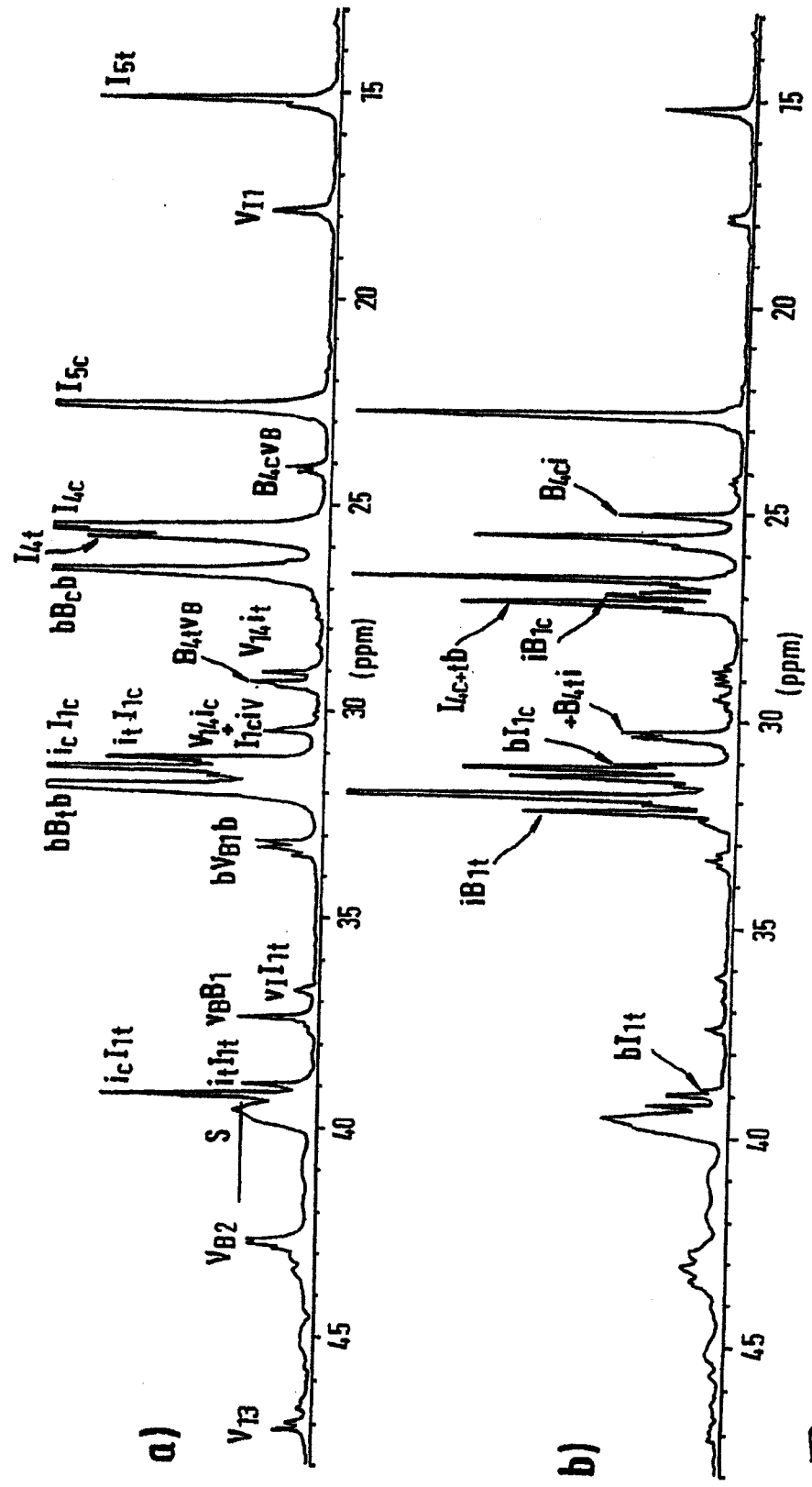


图3：13C NMR光谱的脂族部分

a)嵌段苯乙烯/丁二烯/异戊二烯共聚物

b)混合的中嵌段丁二烯/异戊二烯/苯乙烯/丁二烯/异戊二烯共聚物