

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
C08F240/00
C08F236/04 C09J109/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01801601.4

[43]公开日 2002 年 12 月 4 日

[11]公开号 CN 1383434A

[22]申请日 2001.1.11 [21]申请号 01801601.4
[30]优先权
[32]2000.4.7 [33]US [31]09/545310
[86]国际申请 PCT/US01/00860 2001.1.11
[87]国际公布 WO01/77196 英 2001.10.18
[85]进入国家阶段日期 2002.2.4
[71]申请人 伊斯曼化学树脂公司
地址 美国田纳西州
[72]发明人 C·P·L·C·唐克
E·E·C·G·吉伦斯
G·A·维里泽尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 0 页

[54]发明名称 浅色芳族改性 C5 烃类树脂
[57]摘要

公开了浅色芳族改性 C₅烃类树脂。该树脂主要是芳族改性 1,3 戊二烯树脂。该树脂可在热熔性粘合剂和热熔性压敏粘合剂中用作增粘剂。

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

1.一种制备加德纳色小于约4和环球软化点为约85°C到约100°C的烃类共聚物树脂的方法,包括:

- 5 (a)提供了包含不饱和脂族单体的第一种作为优势成分的C₅烃流,所述不饱和脂族单体包括1,3-戊二烯单体、小于约2%重量的环戊二烯和二聚环戊二烯单体和小于约1%重量的异戊二烯的组合;
- (b)提供了包括单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的第二种烃流;
- (c)将所述流混合,获得的所述不饱和脂族单体对所述单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比率为约1.5/1到约25/1;
- 10 (d)在约25°C到约75°C的温度下使所述混合流聚合;
- (e)回收所述共聚物树脂。

2.权利要求1的方法,其中所述不饱和脂族单体另外还包括C₄到C₅的异烯烃。

- 15 3.权利要求1的方法,其中所述流在所述不饱和脂族单体对所述单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比率为约23/1到约25/1下进行所述混合,并且另外其中所述共聚物树脂的环球软化点为约90°C到100°C。

- 4.权利要求3的方法,其中所述共聚物树脂的M_z为约2500到约20 4000以及多分散性为约1.7到约2.0。

5.权利要求1的方法,其中所述流在所述不饱和脂族单体对所述单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比率为约3/1到约5/1下进行所述混合,并且另外其中所述共聚物树脂的环球软化点为约85°C到95°C。

- 6.权利要求5的方法,其中所述共聚物树脂的M_z为约2700到4000 25 道尔顿以及多分散性为约1.7到约2.0。

7.权利要求1的方法,其中所述流在所述不饱和脂族单体对所述单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比率为约1.5/1到约2.5/1下进行所述混合,并且另外其中所述共聚物树脂的环球软化点为约85°C到95°C。

°C。

8.权利要求7的方法，其中所述共聚物树脂的Mz为约2000到约3800道尔顿以及多分散性为约1.7到约2.0。

9.权利要求2的方法，其中所述异烯烃为异丁烯。

5 10.权利要求9的方法，其中在第三种流中提供所述异丁烯，所述第三种流基本没有所述单体。

11.权利要求10的方法，其中所述第三种流含有至少99%重量的所述异丁烯。

12.权利要求1的方法，其中所述单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体为α
10 -甲基苯乙烯。

13.权利要求12的方法，其中所述第三种流含有至少99%重量的所述α-甲基苯乙烯。

14.权利要求1的方法，另外还包括将约1%重量到约4%重量的弗瑞德-克来福特催化剂提供给阳离子聚合所述流的步骤。

15 15.权利要求14的方法，其中所述弗瑞德-克来福特催化剂为液态化的AlCl₃/H₂O/三甲基苯络合物。

16.权利要求15的方法，其中所述络合物所具有的AlCl₃对H₂O的摩尔比率为约3/1到约7/1及三甲基苯对H₂O的摩尔比率为约3/1到约7/1。

20 17.一种采用权利要求1的方法制备的增粘剂。

18.一种包括(a)和(b)的反应产物的烃类共聚物树脂，其中

(a)包含不饱和脂族单体的第一种作为优势成分的C₅烃流，所述不饱和脂族单体包括1,3-戊二烯单体、小于约2%重量的环戊二烯和二聚环戊二烯单体以及小于约1%重量的异戊二烯的组合，以及

25 (b)包括单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的第二种烃流；

其中所述不饱和脂族单体对所述单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比率为约1.5/1到约6/1以便生产加德纳色小于约4和环球软化点为约85°C到约100°C的所述树脂。

19.权利要求 18 的树脂, 其中所述树脂的 Mz 为约 2000 到 4000 以及多分散性为约 1.7 到约 2.0。

20. 权利要求 18 的树脂, 其中所述单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体为 α -甲基苯乙烯。

5 21.权利要求 18 的树脂, 另外还包括约 0 到约 15%重量的异烯烃单体, 其中所述异烯烃单体选自异丁烯、异戊烯及其混合物, 另外其中所述异烯烃单体包括在按所述重量比率的所述不饱和脂族单体中。

22.一种包括 (a)和(b)的反应产物的烃类共聚物树脂, 其中

10 (a)包含不饱和脂族单体的第一种作为优势成分的 C₅ 烃流, 所述不饱和脂族单体包括 1,3-戊二烯单体、小于约 2%重量的环戊二烯和二聚环戊二烯单体以及小于约 1%重量的异戊二烯的组合, 以及

 (b)包括单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体的第二种烃流;

 其中所述不饱和脂族单体对所述单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体的重量比率为约 15/1 到约 50/1 以便生产加德纳色小于约 4 和环球软化点为
15 约 85°C到约 100°C的所述树脂。

23.权利要求 22 的树脂, 其中所述树脂的 Mz 为约 2500 到 4000 以及多分散性为约 1.7 到约 2.0。

24. 权利要求 22 的树脂, 其中所述单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体为 α -甲基苯乙烯。

20 25.权利要求 22 的树脂, 另外还包括约 15 到 25%重量的异烯烃单体, 其中所述异烯烃单体选自异丁烯、异戊烯及其组合, 另外其中所述异烯烃单体包括在按所述重量比率的所述不饱和脂族单体中。

浅色芳族改性 C₅ 烃类树脂

5 发明领域

本发明涉及在粘合剂中使用的增粘剂树脂组合物以及它们的制备方法。更特别是本发明涉及从 1,3-戊二烯浓缩物和乙烯基芳族化合物制备的浅色芳族改性 C₅ 烃类组合物以及它们在粘合剂应用中的用途。

10

发明背景

增粘剂树脂可用于制备热塑性粘合剂如热熔性粘合剂(HMA)和热熔性压敏粘合剂(HMPA)。热熔性粘合剂是一种能在加热下快速熔融的固态热塑性材料。然后热熔性粘合剂经冷却固化成坚固的粘
15 合层。热熔性压敏粘合剂冷却后保留了它的粘性。大多数其它类型的粘合剂通过溶剂蒸发或自由基固化机理固化。热熔性粘合剂提供的快速粘合使得它们很适合许多自动操作。热熔性粘合剂由弹性体、嵌段共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)制成，或由无定形聚烯烃与低分子量的低聚物增粘剂一起制成。

20 通常增粘剂必须适合于粘合剂应用。选择增粘剂以赋予足够粘合强度、促进底材润湿并通常提高粘合性。增粘剂通常是通过不饱和脂族石油烃原料(如来自石油或石油化学加工装置的乙烯裂化器的原料)的聚合制备的。

更特别是增粘剂常常是从具有两个双键的不饱和 C₅ 烃(如 C₅ 二
25 烯和 C₅ 环二烯)制备的。该 C₅ 树脂通常是使用 AlCl₃ 催化剂在约 30 °C 到约 70 °C 的反应温度下制备的。这些树脂具有 70-120 °C 的软化点以便充分润湿底材、保持粘合性并易于包装。但是这些树脂通常具有约 5 到约 7 或更大的加德纳色，其对许多粘合剂应用来说常常颜

色太深。

降低 C_5 树脂中的 C_5 环二烯的量通常将改进或降低加德纳色，但 C_5 树脂的粘合性也会受影响(如更低的软化点和降低的粘合性)。对具有降低的 C_5 环二烯含量的浅色增粘剂来说，可添加芳族物质到 C_5 树脂来改进树脂的粘合特征。这种低环二烯树脂常常也需要使用萘烯(一种不饱和的环状 $C_{10}H_{16}$ 烃)来满足粘合要求(如颜色和软化点)。例如参考美国专利第 4,994,516 号，要求从 C_5 1,3-戊二烯、不饱和乙烯基芳族化合物和萘烯获得的 C_5 树脂能获得足够低的颜色而不会损失软化点。但是使用萘烯常常需要制备原料流(如使用前的原料净化或加氢处理)，使得使用萘烯的生产工艺常常更昂贵，更复杂。

芳族取代的 C_5 树脂常常具有较深的颜色并需要后树脂(post resin)的氢化和加氢处理。例如参考美国专利第 4,952,639 号，其中乙烯基单不饱和芳族取代的 C_5 树脂氢化前具有较深的加德纳色(从约 5 到 7)，氢化后的 C_5 树脂的加德纳色小于 2。也可参考美国专利第 5,817,900 号，其中芳族改性 C_5 烃类树脂需要加氢处理来将树脂的加德纳色从约 7 降低到约 2。

已经提出无需使用后树脂的氢化或加氢处理的浅色 C_5 树脂。但是这种树脂常常限制了芳族的取代量。例如参见美国专利第 5,853,874 号描述了一种加德纳色约为 3 的浅色芳族改性 C_5 树脂，但只描述了约 5 到 15%(重量)的单乙烯基芳族取代到树脂中。单乙烯基芳族取代的这种取代范围限制了这些 C_5 树脂作为增粘剂在某些热熔性应用中的用途。

已经提出具有更高水平的单乙烯基芳族取代的其它树脂，但需要使用 BF_3 催化剂，其活性比更广泛使用的 $AlCl_3$ 催化剂更低，导致制造的复杂性和成本的提高。例如美国专利第 5,177,163 号描述了采用 BF_3 催化剂形成的具有大约 30%(重量)的单乙烯基芳族组分的浅色单乙烯基芳族取代的 C_5 树脂。但是 BF_3 催化剂必须用化学品(如石灰和 NH_4OH)中和，其与更广泛使用的 $AlCl_3$ 催化剂的水洗中和相比就

更加昂贵。浅色 C₅ 树脂采用 BF₃ 催化剂的所需反应温度为约 0℃ 到约 10℃，其通常比 AlCl₃ 催化剂的所需反应温度更低，这导致反应时间更长和工艺成本更高。此外，提高 BF₃ 催化剂体系的反应温度到更经济的条件常常产生不合乎要求分子量的最终 C₅ 树脂。

- 5 因而需要具有浅色和良好粘合质量而没有上述复杂或成本高的树脂生成工艺缺陷的单乙烯基芳族取代 C₅ 树脂。

发明综述

- 10 本发明涉及用作增粘剂的无规共聚烃类组合物。本发明树脂适用于热熔性粘合剂和热熔性压敏粘合剂如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、多嵌段的(SB)_n(其中 n 为 100 到 1000)、无定形聚烯烃、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和无规立构聚 α-烯烃(APAO)。

- 15 在本发明一方面中，提供了一种为第一种作为优势成分的 C₅ 烃流和第二种烃流的反应产物的烃类物质，其中第一种作为优势成分的 C₅ 烃流包含不饱和脂族单体(如 1,3-戊二烯单体)，约小于 2%(重量)的环戊二烯和二聚环戊二烯单体以及约小于 1%(重量)的异戊二烯，第二种烃流包括单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体。该不饱和脂族单体对单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体的重量比为约 1.5/1 到约 6/1 以便生产加德纳色约小于 4 和环球软化点为约 85℃ 到约 100℃ 的独特树脂。希望单乙烯基芳族 C₈ 到 C₁₂ 单体为 α-甲基苯乙烯。本发明树脂可进一步包括约 0 到约 15%(重量)的异丁烯、异戊烯或其组合。希望该树脂的 Mz 为约 2000 到 4000 以及多分散性为约 1.7 到约 2.0。Mz 为约 2500 到 3700 的树脂也是有用的。

- 25 在本发明另一方面中，提供了一种为第一种作为优势成分的 C₅ 烃流和第二种烃流的反应产物的烃类树脂，其中第一种作为优势成分的 C₅ 烃流包括：(i) 不饱和脂族单体(如 1,3-戊二烯单体)；(ii) 小于约 2%(重量)的环戊二烯和二聚环戊二烯单体；和(iii) 小于约 1%(重量)

的异戊二烯；第二种烃流包括单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体。该不饱和脂族单体对单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的重量比为约 15/1 到约 50/1。在本发明这一方面中，该树脂具有的加德纳色小于约 4 和环球软化点为约 85°C 到约 100°C。希望单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体为 α -甲基苯乙烯。本发明树脂可进一步包括约 15 到约 25%(重量)的异丁烯、异戊烯或其组合。希望该树脂的 M_z 为约 2500 到 4000 以及多分散性为约 1.7 到约 2.0。 M_z 为约 3000 到 3500 的树脂也是有用的。

本发明烃类共聚物树脂可通过(a)、(b)、(c)、(d)、(e)来制备，其中(a)提供了第一种作为优势成分的 C_5 烃流，该烃流包括：(i)不饱和脂族单体(如 1,3-戊二烯单体)；(ii)小于约 2%(重量)的环戊二烯和二聚环戊二烯单体；和(iii)小于约 1%(重量)的异戊二烯；(b)提供了包含单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的第二种烃流；(c)将两种流混合，获得的该不饱和脂族单体对单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的重量比为约 1.5/1 到约 25/1；(d)在约 25°C 到约 75°C 的温度下使混合流聚合；(e)回收共聚树脂。

本发明烃类树脂也可通过提供一种 C_4 到 C_5 的异烯烃(其也是一种不饱和脂族单体)来制备。希望提供异丁烯作为 C_4 到 C_5 的异烯烃和提供 α -甲基苯乙烯作为单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体。本发明另一方面中提供的异丁烯和 α -甲基苯乙烯为基本纯态即基本没有其它烃。

发明详述

本发明是一种可用作增粘剂的无规共聚烃类树脂。具有浅色和合适的粘合性的本发明树脂可用作热熔性和热熔性压敏粘合剂中的增粘剂。

本发明树脂为浅色芳族改性烃类树脂。这些树脂为不饱和脂族单体和单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的聚合反应产物。不饱和脂族单体包括(但不局限于)异丁烯、异戊二烯、异戊烯(2-甲基-2-丁烯)、反-

戊间二烯(反-1,3-戊二烯)、顺-戊间二烯(顺-1,3-戊二烯)、环戊二烯和二聚环戊二烯。希望限制环戊二烯和二聚环戊二烯的量以降低C₅树脂的加德纳色。此外,本发明的C₅树脂含有小于约2%(重量)的环戊二烯和/或二聚环戊二烯单体。更希望本发明C₅树脂含有小于约
5 1.2%(重量)的环戊二烯和/或二聚环戊二烯单体。

许多不饱和脂族单体是经浓缩的1,3-戊二烯流提供的。希望该浓缩的1,3-戊二烯流含有约60%(重量)或60%(重量)以上的顺-和反-戊间二烯以便部分提供浅色烃类树脂。在本发明中,有效的浓缩1,3-戊二烯流也含有约1%(重量)或1%(重量)以下的异戊二烯和约2%(重量)
10 或2%(重量)以下的环戊二烯和/或二聚环戊二烯。将异戊二烯、环戊二烯和二聚环戊二烯的水平限制在这些范围内有助于获得改良的更浅色的共聚烃类树脂。

本发明中的有效单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体包括(但不限于)苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基- α -
15 甲基苯乙烯、对甲基- α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等。在本发明一方面中,希望将 α -甲基苯乙烯用作本发明树脂中的单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体。

本发明树脂也可包含C₄到C₅的异烯烃即异丁烯或异戊烯。所包含的C₄到C₅的异烯烃使得从不饱和脂族单体和单乙烯基芳族C₈到
20 C₁₂单体的聚合反应形成的无规共聚物的分子量范围变窄。

在本发明一方面中,烃类共聚物树脂包括(a)和(b)的反应产物,其中(a)包含不饱和脂族单体的第一种作为优势成分的C₅烃流和(b)包括单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的第二种烃流。该不饱和脂族单体包括(i)、(ii)、(iii)的混合物,其中(i)为1,3-戊二烯单体;(ii)小于约2%(重
25 量)的环戊二烯和/或二聚环戊二烯单体;和(iii)小于约1%(重量)的异戊二烯。该树脂所具有的不饱和脂族单体对单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比为约1.5/1到约6/1以便生产加德纳色小于约4和环球软化点为约85℃到约100℃的本发明树脂。

希望该树脂的 M_z 为约 2000 到 4000 以及多分散性为约 1.7 到约 2.0 以便赋予该树脂所需的粘合特征。 M_z 为约 2500 到 3700 的树脂也可用作浅色树脂。不象其中样品中的分子量均一的低分子量化合物, 本发明的共聚物为多分散性。该树脂包括不同长度的聚合物链, 因而常常显示出某一分子量分布。因此该树脂常常通过下述不同的分子量表达式来表征:

$$\text{数均分子量, } M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$\text{重均分子量, } M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

$$\text{Z-均分子量, } M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

其中 M_i 为分子量, n_i 为摩尔数以及 w_i 为聚合物的 i 组分分子的重量。在本文中使用的术语多分散性以及它的变体指树脂的分子量的分配即 M_w/M_n 。

较大的分子对 M_z 分子量的贡献比较小的分子要大。 M_n 分子量对低分子量尾峰的出现很敏感。 M_z 表示树脂中的高分子量尾峰并对粘合剂基聚合物中的树脂的相容性具有显著影响。通常并不需要高的 M_z 。 M_w 表示树脂的平均分子量。 M_n 提供了有关树脂的更低分子量部分的信息。多分散性描述了分子量分布的宽度并为 M_w/M_n 的比值。 M_z 、 M_n 和 M_w 可通过使用折光率检测器的分级排除色谱法(size exclusion chromatography)来测量。

一种特别有效的单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体为 α -甲基苯乙烯, 其给树脂提供了部分浅色和良好的粘合特征。该树脂可进一步包括约 0 到 15%(重量)的异烯烃单体(如异丁烯、异戊烯及其组合)。当异烯烃包括在反应组合物中时, 异烯烃单体为上述重量比率的树脂中

的不饱和脂族单体的一部分。

在本发明另一方面中，烃类共聚物树脂是作为(a)和(b)的反应产物制备的，其中(a)为包含不饱和脂族单体的第一种作为优势成分的C₅烃流和(b)为包括单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的第二种烃流。不
5 饱和脂族单体包括1,3-戊二烯单体、小于约2%(重量)的环戊二烯和/或二聚环戊二烯单体以及小于约1%(重量)的异戊二烯的组合物。希望该树脂所具有的不饱和脂族单体对单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比为约15/1到约50/1以便生产加德纳色小于约4和环球软化点为约85℃到约100℃的树脂。希望该树脂的Mz为约2500到4000以及
10 多分散性为约1.7到约2.0。Mz为约3000到约3500的树脂也是有用的。这种树脂可进一步包括约15到约25%(重量)的异烯烃单体(如异丁烯、异戊烯及其组合)。

本发明的创造性烃类共聚物树脂(其具有的加德纳色小于约4和环球软化点为约85℃到约100℃)可通过(a)、(b)、(c)、(d)、(e)来制
15 备，其中(a)提供了包含不饱和脂族单体的第一种作为优势成分的C₅烃流；(b)提供了包括单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的第二种烃流；(c)将各种流进行混合，获得的该不饱和脂族单体对单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体的重量比为约1.5/1到约25/1；(d)在约25℃到约75℃的温度下使混合的流聚合；(e)回收共聚物树脂。该不饱和脂族单体包括1,3-
20 戊二烯单体、数量小于约2%(重量)的环戊二烯和/或二聚环戊二烯以及小于约1%的异戊二烯的组合。

按照本发明，已经发现有效的浓缩1,3-戊二烯流最好是含有60%(重量)或60%(重量)以上的顺式和反式1,3-戊二烯以便部分提供
25 浅色烃类树脂。如前所述，该浓缩的1,3-戊二烯流也含有约1%(重量)或1%(重量)以下的异戊二烯和约2%(重量)或2%(重量)以下的环戊二烯和/或二聚环戊二烯。限制异戊二烯、环戊二烯和二聚环戊二烯的水平以改进共聚物烃类树脂的颜色。希望浓缩的1,3-戊二烯流为热浴流(heat-soaked stream)以便降低其中的环二烯含量。在热浴操作过程

中，环戊二烯转化为二聚环戊二烯而基本没有损失所需的1,3-戊二烯。热浴在低温下(如约30℃)进行一段时间(如高达约6周)。然后将热浴的1,3-戊二烯流蒸馏以便除去主要部分的二聚环戊二烯。在本发明中，具有低水平环戊二烯和二聚环戊二烯的1,3-戊二烯流(如热浴的1,3-戊二烯流)形成了浅色树脂。

该1,3-戊二烯流常常含有其它C₅烃(如C₅单烯烃和C₅链烷烃)。该C₅单烯烃(如但不局限于1-戊烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯和环戊烯)可反应到某一程度并形成树脂共聚物的一部分。通过采用浓缩的1,3-戊二烯流制备树脂，与非浓缩1,3-戊二烯流相比该活性C₅单烯烃可降低到更低水平。限制活性C₅单烯烃的量提供了一种采用本发明方法制备的具有更窄范围的多分散性的树脂。这种窄范围的多分散性常常可满足所述树脂与粘合剂基聚合物的相容性。1,3-戊二烯流常常是来自石油精炼或石油化学复杂体系的商品。这种流可由原油组分的催化裂解或轻质烃的蒸气裂解产生。蒸馏作为一种技术常常用于从其它烃来浓缩1,3-戊二烯。

用于实施本发明的有效的1,3-戊二烯流包括约0.4%(重量基准)的异戊二烯、约0.8%的反-2-戊烯、约1.8%的顺-2-戊烯、约6.6%的2-甲基-2-丁烯(异戊烯)、约43.3%的反-1,3-戊二烯(反-戊间二烯)、约1.2%的环戊二烯、约23.9%的顺-1,3-戊二烯(顺-戊间二烯)，约17.1%的环戊烯、约3.4%的环戊烷和约0.1%的二聚环戊二烯。

本发明中的有用单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体包括(但不局限于)苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、间甲基-α-甲基苯乙烯、对甲基-α-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等。在本发明一方面中，提供α-甲基苯乙烯流用作本发明方法中的单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体。希望α-甲基苯乙烯流为基本纯态即基本没有其它的单乙烯基芳族C₈到C₁₂单体、不饱和脂族单体和活性单烯烃。使用基本纯态的α-甲基苯乙烯流有助于通过降低其中的杂质来制备浅色树脂。希望该α-甲基苯乙烯流含有至少约98%(重量)的α-甲基苯乙烯。

更希望该 α -甲基苯乙烯流含有至少约 99%(重量)的 α -甲基苯乙烯。

本发明树脂也可包含 C_4 到 C_5 的异烯烃即异丁烯或异戊烯。所包含的 C_4 到 C_5 的异烯烃在提供具有窄分子量范围的无规共聚物(从不饱和脂族单体和单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的聚合反应形成)的 C_5 树脂中常常是有用的。典型的浓缩的 1,3-戊二烯流可以含有相当数量的异戊烯(如高达约 10%(重量)的异戊烯)。添加其它量的 C_4 到 C_5 的异烯烃到反应混合物可有利于控制树脂的分子量和多分散性。希望其它量的 C_4 到 C_5 的异烯烃是以基本纯的异丁烯或纯异戊烯流添加的,从而避免引入可能增加由此形成的共聚物树脂颜色的杂质。希望提供 98%(重量)的纯异丁烯或异戊烯流以便产生浅色树脂。甚至更希望是 99%(重量)的纯异丁烯或异戊烯流。

一方面,本发明方法将不饱和脂族单体流、单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体流和 C_4 到 C_5 的异烯烃流(如果有的话)按不饱和脂族单体(包括 C_4 和 C_5 的异烯烃)对单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的重量比范围为约 23/1 到约 25/1 结合以提供加德纳色为 4 或 4 以下,环球软化点为约 90°C 到 100°C, M_z 为约 2500 到约 4000 道尔顿以及多分散性为约 1.7 到约 2.0 的共聚物树脂。

另一方面,本发明方法将不饱和脂族单体流、单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体流和 C_4 到 C_5 的异烯烃流(如果有的话)按不饱和脂族单体(包括 C_4 和 C_5 的异烯烃)对单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的重量比范围为约 3/1 到约 5/1 结合以生产加德纳色约为 4 或 4 以下,环球软化点为约 85°C 到 95°C, M_z 为约 2700 到 4000 道尔顿以及多分散性为约 1.7 到约 2.0 的共聚物树脂。

在本发明又一方面中,本发明方法将不饱和脂族单体流、单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体流和 C_4 到 C_5 的异烯烃流(如果有的话)按不饱和脂族单体(包括 C_4 和 C_5 的异烯烃)对单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的重量比范围为约 1.5/1 到 2.5/1 结合以生产加德纳色约为 4 或 4 以下,环球软化点为约 85°C 到 95°C, M_z 为约 2000 到 3800 道尔顿以及多

分散性为约 1.7 到约 2.0 的共聚物树脂。

希望本发明树脂通过不饱和脂族单体流、单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体流和 C_4 到 C_5 的异烯烃流(如果有的话)按不饱和脂族单体(包括 C_4 和 C_5 的异烯烃)对单乙烯基芳族 C_8 到 C_{12} 单体的上述重量比的化学反
5 应来制备。更特别是流中的单体聚合形成本发明树脂。流的阳离子聚合也是有效的,但其它有效的聚合技术(如阴离子聚合、热聚合、使用 Ziegler-Natta 催化剂的配位聚合等)也可用来实施本发明。

一方面,本发明方法包括采用约 1%(重量)到约 4%(重量)的弗瑞德-克来福特催化剂使活性单体进行阳离子聚合的步骤。优选弗瑞德-克来福特催化剂为液态化的 $AlCl_3/H_2O$ /三甲基苯络合物。一种特别有
10 效的络合物所具有的 $AlCl_3$ 对 H_2O 的摩尔比为约 3/1 到约 7/1 及三甲基苯对 H_2O 的摩尔比为约 3/1 到约 7/1。

本发明方法可在任何适宜的反应温度(如约 $0^\circ C$ 到 $100^\circ C$)下进行。有效的反应温度为约 $30^\circ C$ 到 $70^\circ C$ 。约 $50^\circ C$ 的反应温度也是有效的。

15 所述聚合反应一般是放热的。为了将反应温度维持在所需温度,常常需要通过冷却设备(如热交换设备)从反应容器排除热量。此外,单体的反应混合物可用溶剂(如甲苯或其它非活性烃)稀释。反应混合物用约 40 到 80%(重量)的烃溶剂稀释是有效的。

将聚合反应控制在反应容器(如间歇反应器或连续搅拌釜反应器(CSTR))中。将聚合催化剂添加到反应器以引发催化聚合反应。反应器装有热交换器来控制反应温度。反应器中的平均停留时间为约 15 分钟到约几小时。本发明不局限于使用单一反应器,另外多个反应器可以串联或并联操作来制备本发明树脂。

反应器的流出液流入混合/澄清联合器,其中聚合溶液用水洗涤。
25 进行洗涤和澄清以便从聚合溶液中钝化和去除所有催化剂(如 $AlCl_3$)。将聚合溶液进料到蒸发器以便在减压下从聚合混合物通过蒸馏来去除不需要的烃(如烃溶剂)。将熔融树脂流形式的蒸发器流出产物泵送到已加热的接收槽。来自该槽的小滴树脂在冷却带上形成并

固化。固化的树脂滴是本发明树脂的合适商品形态。

参考以下不受限的实施例对本发明作进一步描述。

实施例

5 实施例 1

浅色芳族改性 C₅ 烃类树脂是从 1,3-戊二烯流制备的。1,3-戊二烯流的典型成分分析如表 1 所示。将如表 2 所示重量份的 1,3-戊二烯流、 α -甲基苯乙烯、异丁烯和甲苯在反应器中混合。将甲苯(其为非活性烃溶剂)的量设定在约 60%(重量)。按不饱和脂族单体对单乙烯基芳族单体的重量比为 96/4 来控制 1,3-戊二烯流、 α -甲基苯乙烯和异丁烯的量。不饱和脂族单体包括异丁烯、异戊二烯、异戊烯、反-戊间二烯、环戊二烯和二聚环戊二烯。单乙烯基芳族单体包括 α -甲基苯乙烯。

15 将约 3%(重量)的催化剂添加到反应器。所用催化剂为摩尔比为 5/1/05 的液态化的 AlCl₃/H₂O/三甲基苯络合物。

将反应温度维持在约 50℃的同时在约 2 小时后回收聚合反应产物。这种产物(即发明组合物 No.1)的加德纳色约为 3.5。加德纳色是在室温下通过混合等重量份的产物与试剂级甲苯直到产物溶解来测定的。产物的加德纳色是按照方法 ASTM D-1544-80(也指 ISO 4630)在来自 Nederland B.V.,Kesteren,The Netherlands 的 LICO-200 光度计上测定的。该测试的色值范围为约 1 到约 18, 18 为最暗。小于加德纳 1 的颜色表示水白溶液。

该产物的环球软化点为 97℃, 其按方法 ASTM E28-67 测定。

25 此外产物的 MMAP 浊点为 86℃。MMAP 为通过改良的 ASTM D 611 方法测定的混合甲基环己烷的苯胺浊点。在 ASTM D 611 测试方法中用甲基环己烷替代庚烷。改良方法使用比率为 1/2/1(重量/体积/体积)的产物/苯胺/甲基环己烷样品。将样品加热并随后冷却直到完全浑浊刚好出现, 此时记录为 MMAP 浊点。

DACP 为双丙酮浊点并通过冷却等重量份的树脂、二甲苯和双丙酮的热溶液到溶液变浊这一点来测定的。本发明组合物的 DACP 浊点为 45℃。

分子量是通过分级排除色谱法测量的并在本文前面进行了定义。

表 1
1,3-戊二烯流的典型成分分析

	<u>成分</u>	<u>重量百分率</u>
10	异丁烯	0
	异戊烷	0
	1-戊烯	0
	2-甲基-1-丁烯	0
	正戊烷	0
15	异戊二烯	0.4
	反-2-戊烯	0.8
	顺-2-戊烯	1.8
	2-甲基-2-丁烯(异戊烯)	6.6
	反-1,3-戊二烯(反-戊间二烯)	43.3
20	环戊二烯	1.2
	顺-1,3-戊二烯(顺-戊间二烯)	23.9
	环戊烯	17.1
	环戊烷	3.4
	二聚环戊二烯	0.1
25	未知成分	1.4
	总计	100

表 2
发明组合物 No.1

		组合物 <u>No.1</u>
5	催化剂, %(重量)	3.0
	1,3-戊二烯流	30.4
	α -甲基苯乙烯, 99.9%纯度(重量)	1.8
	异丁烯, 99.9%纯度(重量)	7.8
	甲苯	60
10	总单体含量	40
	不饱和脂族单体/单乙烯基芳族单体	96/4
	反应温度℃	50
15	<u>结果:</u>	
	树脂产率	43.1
	软化点, 环球法(℃)	97
	加德纳色	3.5
	MMA P $^{\circ}$ C	86
20	DAC P $^{\circ}$ C	45
	Mn DRI(道尔顿)	1066
	Mw DRI(道尔顿)	1764
	Mz DRI(道尔顿)	3100
	Mw/Mn	1.7
25		

实施例 2

制备第二种发明组合物并按实施例 1 中所描述的进行分析。但不饱和脂族单体对单乙烯基芳族单体的重量比率控制在 80/20。树脂产物具有的加德纳色为 3.8 及环球软化点为 91℃。其它详情见表 3。

表 3
发明组合物 No.2

		组合物
		<u>No.2</u>
5	催化剂, %(重量)	2.4
	1,3-戊二烯流	28.8
	α -甲基苯乙烯, 99.9%纯度(重量)	7.9
	异丁烯, 99.9%纯度(重量)	3.3
	甲苯	60
10	总单体含量	40
	不饱和脂族单体/单乙烯基芳族单体	80/20
	反应温度℃	50
15	<u>结果:</u>	
	树脂产率	42.3
	软化点, 环球法(℃)	91
	加德纳色	3.8
	MMA P℃	75
20	DAC P℃	26
	Mn DRI(道尔顿)	938
	Mw DRI(道尔顿)	1754
	Mz DRI(道尔顿)	3540
	Mw/Mn	1.9
25		

实施例 3

制备第三种发明组合物并按实施例 1 中所描述的进行分析。但不饱和脂族单体对单乙烯基芳族单体的重量比率控制在 65/35。但没有将异丁烯加入反应器。树脂产物具有的加德纳色为 3.1 及环球软化

点为 90℃。其它详情见表 4。

表 4
发明组合物 No.3

5		组合物
		<u>No.3</u>
	催化剂, %(重量)	2.1
	1,3-戊二烯流	26
	α -甲基苯乙烯, 99.9%纯度(重量)	14
10	异丁烯, 99.9%纯度(重量)	0
	甲苯	60
	总单体含量	40
	不饱和脂族单体/单乙烯基芳族单体	65/35
15	反应温度℃	50
	结果:	
	树脂产率	42.4
	软化点, 环球法(℃)	90
20	加德纳色	3.1
	MMA P [°] C	52
	DAC P [°] C	7
	Mn DRI(道尔顿)	890
	Mw DRI(道尔顿)	1500
25	Mz DRI(道尔顿)	2730
	Mw/Mn	1.7

实施例 4

将实施例 1, 2 和 3 的组合物混入如表 5 所示的苯乙烯-异戊二烯

-苯乙烯热熔性压敏粘合剂(SIS HMPSA)制剂中。Kraton® D-1160 为来自 Shell Co.或 Kraton Co.的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。Shellflex® 451FC 为来自 Shell Co.的精制石油。Irganox® 1010 为来自 Ciba-Geigy 的受阻酚抗氧剂。

- 5 SIS HMPSA 制剂也可采用来自 Hercules,Inc 的商品烃类树脂 Piccotac® 212 和来自 Exxon-Mobil 的商品级改性脂族树脂 Escorez® 2203 LC 来制备。

10 采用实施例 1, 2 和 3 的 SIS HMPSA 制剂被证明是有效的粘合剂。特别是采用本发明组合物的制剂具有改进的粘性, 其可通过更低的滚球式粘性(roll ball tack)和环结粘性(loop tack)来说明。剪切粘合破坏温度(SAFT)测量了搭接剪切粘合在载荷下破坏的温度。

表 5

HMPSA SIS 制剂

	成分	重量份				
5	Kraton® D-1160	100	100	100	100	100
	组合物 No.1	120				
	组合物 No.2		120			
	组合物 No.3			120		
	Piccotac® 212				120	
10	Escorez® 2203 LC					120
	Shellflex® 451FC	20	20	20	20	20
	Irganox® 1010	2	2	2	2	2
	结果					
	涂布量(克)	21	18	19	20	19
15	在 175℃下的粘度(毫帕)	85,400	51,200	40,800	70,800	74,800
	在 N/2.5kg 下	10.6	12.3	11.2	10.6	10.0
	对钢的剥离粘合(分钟)					
	滚球式粘性(厘米)	5	7	6	11	16
	环结粘性(牛/25 毫米)	13.4	13.6	16.4	16.7	15.3
20	SAFT, 0.5 公斤℃	96	99	91	97	95

实施例 5

其它的 SIS HMPSA 制剂与实施例 4 相比，可使用更少的 Shellflex® 451FC 来制备，其通常产生了更粘的制剂。从实施例 1，2 和 3 的组合物形成的 SIS HMPSA 制剂与其它制剂相比具有改良的粘合性。

表 6

HMPSA SIS 制剂

成分		重量份				
5	Kraton® D-1160	100	100	100	100	100
	组合物 No.1	110				
	组合物 No.2		110			
	组合物 No.3			110		
	Piccotac® 212				110	
10	Escorez® 2203					110
	Shellflex® 451FC	10	10	10	10	10
	Irganox® 1010	2	2	2	2	2
	结果					
	涂布量(克)	19	19	19	20	18
15	175℃下的粘度(毫帕)	145,600	79,800	53,000	121,000	166,000
	在 N/2.5kg 下	12.5	11.9	9.2	10.6	11.3
	对钢的剥离粘合(分钟)					
	滚球式粘性(厘米)	6	9	14	16-30	13-30
	环结粘性(牛/25 毫米)	16.4	17.3	15.3	17.5	17.3
20	SAFT, 0.5 公斤℃	99	101	100	99	100

实施例 6

将实施例 1, 2 和 3 的组合物混入如表 7 所示的苯乙烯-丁二烯-
苯乙烯热熔性压敏粘合剂(SBS HMPSA)制剂中。Kraton® D-1102 为
25 来自 Shell Co.或 Kraton Co.的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。
Europrene® 1205 为来自 Enichem 的苯乙烯-丁二烯无规共聚物。与含
有 Escorez®2203(一种来自 Exxon-Mobil 的改性烃类树脂)或
Wingtack®86(一种来自 Goodyear Chemical Co.的改性 C₅ 烃类树脂)的
制剂相比, 采用本发明组合物的制剂具有改良的粘性或剥离粘合。

表 7
HMPSA SBS 制剂

成分		重量份				
5	Kraton® D-1102	75	75	75	75	75
	Europrene® 1205	25	25	25	25	25
	组合物 No.1	175				
	组合物 No.2		175			
	组合物 No.3			175		
10	Escorez®2203				175	
	Wingtack®86					175
	Shellflex® 451FC	50	50	50	50	50
	Irganox® 1010	2	2	2	2	2
	涂布量(克)	21	21	21	21	20
15	在 175℃下的粘度(毫帕)	9,120	8,840	9,320	9,100	8,080
	在 N/2.5kg 下对钢	4.6	6.1	13.3	6.3	8.5
	的剥离粘合(分钟)					
	滚球式粘性(厘米)	>30	>30	12-30	>30	>30
	环结粘性(牛/25 毫米)	0.4	1.7	24.2	0.2	11.5
20	SAFT, 0.5 公斤℃	Ntd	67	74	65	72

实施例 7:

将实施例 1, 2 和 3 的组合物混入如表 8 所示的乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)制剂中。Evatane®18150 为来自 Elf Atochem 的乙烯-乙酸乙烯酯聚合物。Paraffinwax 58/60 为来自 BP 石油公司和 Exxon-Mobil 的熔点为约 60℃的石蜡。与其它制剂相比, 基于来自实施例 1, 2 和 3 的组合物的 EVA 制剂具有足够的粘合特征。

表 8
EVA 制剂

	成分	重量份							
	Evatane®18150	30	30	30	30	30	30	30	30
5	组合物 No.1	45							
	组合物 No.2		45						
	组合物 No.3			45					
	Escorez®2203				45				
	Wingtack®86					45			
10	Permalym®6110						45		
	Permalym®5095							45	
	Sylvalite®PE100S								45
	Paraffinwax 58/60	25	25	25	25	25	25	25	25
	Irganox® 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
15	<u>结果</u>								
	浊点(°C)	64	60	61	64	68	74	74	66
	拉伸性								
	屈服点(牛/毫米 ²)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8
	断裂力(牛/毫米 ²)	1.7	1.8	1.9	2	1.8	2.7	1.8	2.3
20	伸长率(%)	52	49	53	4	60	84	96	79
	拉伸强度(牛/毫米 ²)	4.1	4	4.1	4.3	3.9	4.3	4	4.3
	模量(兆帕)	124	131	118	131	119	101	103	122
	粘度(mPas)								
25	120°C	2190	2300	2375	2270	2200	2645	2400	2680
	140°C	1167	1217	1262	1195	1165	1377	1260	1390
	160°C	690	713	740	685	671	793	735	791
	180°C	422	439	457	424	418	485	456	490
	铝的 T-形剥离	1.7	2	2.4	1.2	3.3	3.7	3.4	3.2
30	(牛/毫米 ²)								

实施例 8

将实施例 1, 2 和 3 的组合物混入如表 8 所示的 EVA 制剂中。
Evatane®28420 为来自 Elf Atochem 的乙烯-乙酸乙烯酯聚合物。与其它制剂相比, 基于来自实施例 1, 2 和 3 的组合物的 EVA 制剂具有
5 足够的粘合特征。

表 9
EVA 制剂

<u>成分</u>		<u>重量份</u>							
	Evatane®28420	30	30	30	30	30	30	30	30
5	组合物 No.1	45							
	组合物 No.2		45						
	组合物 No.3			45					
	Escorez®2203				45				
	Wingtack®86					45			
10	Permalym®6110						45		
	Permalym®5095							45	
	Sylvalite®PE100S								45
	Paraffinwax 58/60	25	25	25	25	25	25	25	25
	Irganox® 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
15	<u>结果</u>								
	浊点(°C)	82	61	64	97	60	54	60	60
	拉伸性								
	屈服点(牛/毫米 ²)	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
	断裂力(牛/毫米 ²)	1.1	0.9	0.8	1.2	0.7	1.3	1.3	1.3
20	伸长率(%)	61	60	65	55	72	176	174	196
	拉伸强度(牛/毫米 ²)	2.9	2.9	2.8	3.2	2.6	2.6	2.5	2.7
	模量(兆帕)	82	69	65	83	59	51	41	50
	粘度(mPas)								
25	120°C	1270	1337	1397	1320	1250	1562	1390	1610
	140°C	671	705	737	696	658	813	732	825
	160°C	394	414	432	406	687	474	428	476
	180°C	246	259	273	255	242	287	268	295
	铝的 T-形剥离	1.2	4.5	4.9	0.9	5.9	8.3	7.7	7.8
30	(牛/毫米 ²)								

在上文中，本发明已通过特定的实施方案进行了描述，但是在没有偏离本发明范围和精神的情况下当然可以进行许多变化和调整。