

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F210/00

C08F232/00 C08F212/00

C09J123/08 C08F 4/625



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96198821.5

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1109054C

[22] 申请日 1996.12.9 [21] 申请号 96198821.5

[30] 优先权

[32] 1995.12.7 [33] US [31] 08/560,910

[86] 国际申请 PCT/US96/19480 1996.12.9

[87] 国际公布 WO97/20872 英 1997.6.12

[85] 进入国家阶段日期 1998.6.5

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·M·法雷 M·H·罗伯特逊

C·L·司姆斯

审查员 夏正东

[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 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 增粘剂和其制备方法

[57] 摘要

提供了一种树脂，它为一种 α -烯烃、一种环烯烃和一种含芳环基团单体的共聚物。在共聚为树脂产品后环烯烃保持其环结构，含芳环基团的单体保持其芳环结构。还提供了在金属茂催化剂体系存在下生产本发明树脂的方法。含本发明树脂的粘合剂组合物和使用该粘合剂组合物的制品也是本发明部分。

ISSN 1008-4274

1. 一种烃增粘树脂，它为如下组分的聚合反应产品

a) 至少一种选自乙烯和含 3 至 20 个碳原子的线性或支化单烯烃的 α -烯烃；

b) 至少一种环烯烃；和

c) 至少一种含芳环基团单体，包括：

含有氢、烃基或卤代烃基取代的可聚合烯烃部分，其中取代基是线性、环或支化基团，并含 1-30 个碳原子，以及可聚合烯烃部分与芳环结构相连接，该芳环结构包括芳环和氢、烃基或卤代烃基取代基，其中烃基或卤代烃基取代基是线性、环或支化基团，并含 1-30 个碳原子；其中的连接是直接和芳环连接；通过 1-3 个碳原子的、非取代的、烃基取代的或卤代烃基取代的与芳环桥连；或通过一或两个或双环与芳环稠合；以及

其中环烯烃单体的环结构基本保持不变，并且其中树脂的 M_n 为 2000 或更低； M_w/M_n 为 3 或更低； α -烯烃含量为 0.5-90mol%；环烯烃含量为 5-90mol%；和含芳环基团单体的含量为 0.5-90mol%。

2. 权利要求 1 的树脂，其 T_g 为 100℃ 或更低。

3. 权利要求 1 的树脂，其 M_n 为 200 至 1000。

4. 权利要求 1 的树脂，其中 α -烯烃为含 3 至 8 个碳原子的线性或支化单烯烃，环烯烃为含至多 30 个碳原子的非共轭二烯烃，含芳环基团的单体含一个芳环基团或至多 30 个碳原子。

5. 权利要求 1 的树脂，其中所述 α -烯烃包括乙烯和 C_3 或更高级 α -烯烃。

6. 权利要求 1 的树脂，其 Saybolt 色值为 15 或更大。

7. 一种包括权利要求 1 的树脂的粘合剂。

增粘剂及其制备方法

本发明领域

本发明涉及用作增粘剂的合成树脂，制备这些树脂的方法，含这些树脂的粘合剂组合物，和用该粘合剂组合物的制品。

本发明背景

增粘剂树脂通常具有适合相容性的低数均分子量(M_n)和适合强度的高玻璃转化温度(T_g)。将增粘剂树脂与具有较高分子量的弹性体或基础聚合物共混通常会得到特别适用于粘合剂和密封剂的共混物。可通过将基础聚合物与增粘剂树脂共混生产具有比未共混基础聚合物低的数均分子量和高玻璃转化温度(T_g)的共混物，显著改进各种基础聚合物的增粘和粘附性能。可合成仅含碳原子和氢原子的增粘剂，如石油树脂和聚萜烯，或还含氧原子的增粘剂，如香豆酮-萜树脂或可从天然存在的物质中回收增粘剂，如松香酯。

增粘剂通常为通过聚合各种原料（通常为脂族或芳族烯烃、二烯烃或其混合物）生产的低分子量烃树脂。典型的聚合体系包括碳正离子和热聚合。

增粘剂树脂的碳正离子聚合通常使用 Friedel-Crafts 催化剂聚合脂族和/或芳族单体，如 US 3,966,690 中公开的。典型的脂族单体为 C_5 - C_6 石蜡、烯烃和二烯烃。典型的芳族单体为含至少一个乙烯基属不饱和度的烷基化苯或更高级芳烃。然而，由于 Friedel-Crafts 方法导致的低催化剂活性水平和高催化剂与单体比例，因此此方法需要另外的纯化树脂的加工步骤。这些另外的方法步骤导致含铝废水和氯化有机副产品，它们必须被计算到总成本中。此外，Friedel-Crafts 生产的树脂通常导致大于 2 的相对高 Gardner 色值。低色值对于很多用途是需要的。因此，为降低树脂的色值，在使用前需要进一步昂贵的加工步骤，如氢化。

热聚合增粘树脂通常为环戊二烯和/或双环戊二烯衍生物，和非必要的

C₄-C₅ 无环共轭二烯烃和/或含至少一个可聚合基团的烷基芳族单体的 Diels-Alder 反应。热聚合在无催化剂下进行，因此消除了含铝废水和氯化副产品带来的费用。然而，通过热聚合生产的增粘剂树脂具有高不饱和度，导致 Gardner 色值通常大于 5，因此，为满足多种工业用途，需要另外的加工步骤以降低树脂的色值。对于常规烃树脂用作增粘剂的另外的背景，参见 Kirk-Othmer 化工技术大全，第 4 版，1995, vol. 13, pp 717-743。

迄今，适用的增粘剂通常都不是用配位催化剂生产的。配位催化剂，如常规 Ziegler-Natta 聚合体系，不用于生产在用作增粘剂中需要的同时具有低 M_n 和高 T_g 的聚合物。已经知道，用有机铝助催化剂的钛基催化体系共聚乙烯与环烯烃。然而，这些钛基方法具有共聚单体引入效率低和存在副反应，如环烯烃开环聚合导致具有宽分子量分布共聚物的缺点。用有机铝助催化剂的钒基催化体系与钛相比，提供改进的共聚单体引入。但由于聚合活性通常非常低，这些类型催化剂一般不在工业上使用。

US 5,059,487 公开了包括乙烯基芳族化合物/共轭二烯共聚物的热熔粘合剂、脂环烃树脂增粘剂、和乙烯与环烯烃的无规环共聚物。该环共聚物不是增粘剂，因为加入该树脂是为了改进高温性能并仅能以限量加入粘合剂中，原因在于它增加了粘合剂的粘度。

US5,003,019 公开了将采用铝氧烷活化剂的金属茂催化剂用于生产环烯烃与 α -烯烃的共聚物，但证明仅得到高 M_n 的热塑性塑料。EP A 0 504 418A1 公开了用金属茂配位催化体系生产具有非常高或非常低 T_g 的环烯烃均聚物或共聚物，但证明仅均聚物或高 M_n 共聚物具有用作增粘剂的低价值。

因此，存在对具有合适低 M_n 和高 T_g，同时提供还具有良好色值优点的新增粘剂的需求。此外，存在对在不需另外的昂贵加工步骤下生产低色值增粘剂的需求。还需要最大限度地降低含铝废水和氯化有机副产品的生产方法。

本发明概述

本发明涉及用作增粘剂的新烃树脂、生产这些树脂的方法，含这些树脂的粘合剂组合物及含这些粘合剂的制品。本发明的优选新增粘剂树脂为

至少一种 α -烯烃、至少一种环烯烃和至少一种含芳环基团的单体的聚合物。生产这些改进的增粘剂的优选方法，包括在配位催化体系如配以活化剂如铝氧烷或非配位阴离子活化剂的环戊二烯基过渡金属化合物或其衍生物存在下，聚合 α -烯烃单体、环单体和含芳环基团的单体。聚合后，环烯烃单体的环结构和含芳环基团的单体的芳环结构基本上保持原状。

本发明的详细描述

增粘剂的生产方法

本发明的烃树脂用配位-插入催化体系聚合至少一种 α -烯烃、至少一种环烯烃和至少一种含芳环基团的单体生产。生产的增粘剂为烃树脂，它是至少一种 α -烯烃、至少一种环烯烃和至少一种含芳环基团的单体的聚合产品，其中环烯烃单体的环结构和含芳环基团的单体的芳环结构保留着。

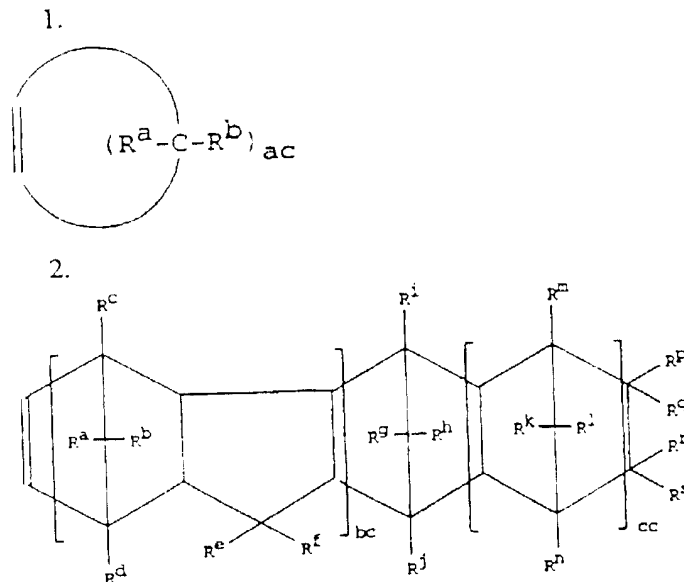
单体

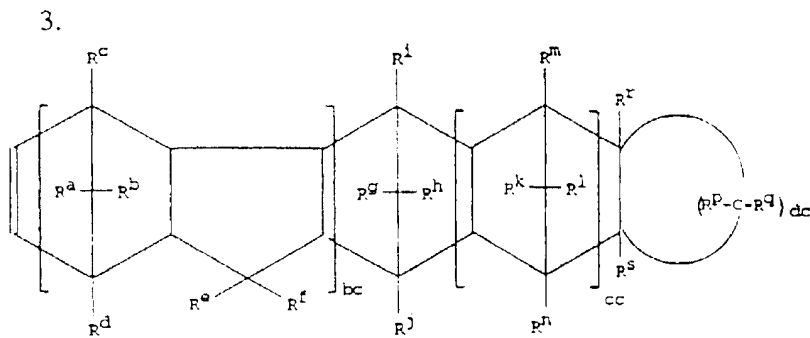
可通过本发明方法聚合生产增粘剂的优选 α -烯烃包括一种或多种乙烯，和线性或支化 C_3 - C_{20} α -烯烃，优选乙烯或 C_3 至 C_8 α -烯烃，更优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯和1-辛烯，更进一步优选丙烯或1-丁烯。对于本说明书和所附的权利要求，这里定义的“ α -烯烃”包括乙烯，除非对碳原子的具体范围另有规定。在一个实施方案中， α -烯烃可含有完全饱和的环结构，这样 α -烯烃单体不含带有任何烯烃不饱和度或任何芳环结构的环部分。优选的 α -烯烃为单烯烃。

可通过本发明方法聚合生产增粘剂的优选环烯烃含至多30个碳原子，含至少一个在环中具有至少一个烯属不饱和度的环结构，但不含任何芳环结构。通常在本发明中可使任何环烯烃与 α -烯烃和含芳环基单体聚合。优选的环烯烃包括但不限于一种或多种双环戊二烯烃、环戊二烯烃、降冰片烯、亚乙基(ethylidene)降冰片烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、甲基降冰片烯、乙基降冰片烯、甲基环戊二烯、四环癸烯、甲基四环癸烯等，或其取代物。用于取代氢原子的典型部分为 C_1 - C_{10} 烷基，包括线性或支化烷基。优选的环烯烃为单烯烃或非共轭二烯烃。含共轭二烯烃的环烯烃优

选以低于 1 wt % 存在于增粘剂中。在优选的实施方案中，用于本发明的环烯烃单体为环烯烃的二聚体或三聚体，其中二聚体或三聚体含至少一种可聚合烯属不饱和度。在另一优选实施方案中，环烯烃为两种不同单体的共-二聚体，其中共-二聚体含至少一种可聚合烯属不饱和度。一类优选的共-二聚体由环戊二烯和脂环烯烃或二烯烃如戊间二烯或异戊二烯制备。优选的环烯烃包括在金属茂催化剂存在下基本上通过插入聚合环化的烯属不饱和度（通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)或类似方法未检测到开环）。例如，聚降冰片烯的质子化学位移是已知的。在本发明含降冰片烯的增粘剂的质子核磁共振谱中明显不存在在接近 5.3 和 5.5 ppm 和 2.4-3.0 ppm 区域明确定义的共振峰，表明未形成或基本上未形成开环产品。因此，其中存在不饱和度的环结构原封不动地包括于聚合物骨架中或附在聚合物骨架上。

在一个优选的实施方案中，环烯烃含一个可聚合双键，如下通式 1-3 所示：





其中各 R^a 至 R^s 独立地为氢、卤素、烃基或卤代烃基，优选氢或烃基； ac 和 dc 为 2 或更大的整数， bc 和 cc 独立地为 0 或更大的整数，优选 0、1 或 2。优选的烃基和卤代烃基可为线性、环状或支化烃基，优选线性或支化烃基，并含 1 至 30 个碳原子，更优选 1 至 4 碳原子。优选的线性或支化烃基，或烷基不含烯属不饱和度。

根据通式 1 的优选单环烯烃具有 4 至 12 个碳原子，更优选 5 至 10 个碳原子。根据通式 1 的具体代表性环烯烃为：环丁烯、环戊烯、3-甲基环戊烯、4-甲基环戊烯、3,4-二甲基环戊烯、3,5-二甲基环戊烯、3-氯环戊烯、环己烯、3-甲基环己烯、4-甲基环己烷、3,4-二甲基环己烯、3-氯环己烯、环庚烯和环十二碳烯。

根据通式 2 的具体代表性环烯烃为：

降冰片烯、

5-甲基-2-降冰片烯、

5,6-二甲基-2-降冰片烯、

1-甲基-2-降冰片烯、

5-乙基-2-降冰片烯、

5-正丁基-2-降冰片烯、
5-异丁基-2-降冰片烯、
7-甲基-2-降冰片烯、
四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-己基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-硬脂基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2,3-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-甲基-3-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-氯四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-溴四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2,3-二氯四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-环己基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-正丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2-异丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
5,10-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2,10-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
11,12-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
2,7,9-三甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
9-乙基-2,7-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
9-异丁基-2,7-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
9,11,12-三甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
9-乙基-11,12-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
9-异丁基-11,12-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
5,8,9,10-四甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
8-甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
8-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
8-丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、

- 8-己基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-硬脂基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8,9-二甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-甲基-9-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-氯四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-溴四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-氟四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8,9-二氯四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-环己基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-异丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-亚乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-亚乙基-9-甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-亚乙基-9-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-亚乙基-9-异丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-亚乙基-9-丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-正亚丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-正亚丙基-9-甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-正亚丙基-9-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-正亚丙基-9-异丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-正亚丙基-9-丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-异亚丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-异亚丙基-9-甲基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-异亚丙基-9-乙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-异亚丙基-9-异丙基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 8-异亚丙基-9-丁基四环(4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10})-3-十二碳烯、
- 六环(6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十七碳烯、
- 12-甲基六环(6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十七碳烯、
- 12-乙基六环(6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十七碳烯、
- 12-异丁基六环(6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十七碳烯、

1,6,10-三甲基-12-异丁基六环(6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十七碳烯、
 八环(8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17})-5-二十二碳烯、
 15-甲基八环(8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17})-5-二十二碳烯、
 15-乙基八环(8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17})-5-二十二碳烯。

根据通式3的具体代表性环烯烃为：

三环(4.3.0.1^{2,5})-3-癸烯、
 2-甲基三环(4.3.0.1^{2,5})-3-癸烯、
 5-甲基三环(4.3.0.1^{2,5})-3-癸烯、
 三环(4.4.0.1^{2,5})-3-十一碳癸烯、
 10-甲基三环(4.4.0.1^{2,5})-3-十一碳烯、
 五环(6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13})-4-十五碳烯、
 五环(4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12})-3-十五碳烯、
 甲基取代五环(4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12})-3-十五碳烯、
 1,3-二甲基五环(6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13})-4-十五碳烯、
 1,6-二甲基五环(6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13})-4-十五碳烯、
 14,15-二甲基五环(6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13})-4-十五碳烯、
 五环(6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13})-4-十六碳烯、
 1,3-二甲基五环(6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十六碳烯、
 1,6-二甲基五环(6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十六碳烯、
 15,16-二甲基五环(6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14})-4-十六碳烯、
 七环(8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16})-5-二十碳烯、
 七环(7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,13})-4-二十碳烯、
 七环(8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17})-5-二十一碳烯、和
 九环(9.10.1.1^{4,7}.0^{3,8}.0^{2,18}.0^{12,21}.1^{13,20}.0^{14,19}.1^{15,18})-5-二十五碳烯。

在另一实施方案中，合适的环烯烃包括具有可聚合的环碳-碳双键的环和多环非共轭二烯烃和三烯烃。当环烯烃为环二烯烃或三烯烃时，所得共聚物可含有用于官能化、氢化或其它反应的潜在位置的侧环化双键。这些环多烯烃的具体代表性例子包括：亚乙基降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基(ethylidene)-2-降冰片烯、二环戊二烯、三环戊二烯、4-甲基环-1,4-辛二烯、4-甲基-5-丙基环-1,4-辛二烯、5-甲基环戊二烯、4-甲基-5-

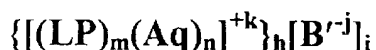
乙基二环戊二烯、5-异丙基二环戊二烯、1,5,9-环十二碳三烯、2-甲基-2,5-降冰片二烯、5-甲基-2,5-降冰片二烯、2-丙基-2,5-降冰片二烯、3-庚基-2,5-降冰片二烯、2-乙基-3-丙基-2,5-降冰片二烯、2-(1',5'-二甲基己烯-4-基)-2,5-降冰片二烯、2-乙基双环(2.2.2)-2,5-辛二烯、2-甲基-3-乙基双环(2.2.2)-2,5-辛二烯、2-己基双环(2.2.2)-2,5-辛二烯、2-(1',5'-二甲基己烯基-4)双环(2.2.2)-2,5-辛二烯、1-异亚丙基双环(4.4.0)-2,6-癸二烯、3-亚乙基双环(3.2.0)-2,6-庚二烯、3-甲基双环(3.3.0)-2,6-辛二烯、五环(6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13})-4,10-十五碳二烯、3-甲基-4,7,8,9-四氢茛、6-甲基-4,7,8,9-四氢茛和2-丙基-4,7,8,9-四氢茛。

可含两个或多个结构异构体的二环戊二烯或类似环烯烃或环多烯烃可从环内形式、环外形式或其混合物形式聚合。在另一优选实施方案中，环外异构体的共聚单体比环内异构体优选，原因在于环外异构体优先且更容易引入。因此，更容易引入则可得到更宽范围的组合物，最终转化为具有更宽范围可调节性能的增粘剂树脂。这种灵活性是需要的，原因在于它可使人们设计适合各种粘合剂配料或用途的增粘剂。

含芳环基团的单体原料可以是一种合适的含芳环基团的单体或其混合物。可通过本发明方法聚合生产增粘剂的优选含芳环基团单体含至多30个碳原子。合适的含芳环基团单体包括至少一个芳环结构，优选一个至三个芳环结构，更优选苯基、茛基、苈基或萘基部分。含芳环基团的单体还包括至少一种可聚合双键，这样在聚合后，芳环结构为聚合物主链的侧基。优选的含芳环单体含至少一个附在可聚合烯烃部分上的芳环结构。可聚合烯烃部分可为线性、支化、含环结构或这些结构的混合物。当可聚合烯烃部分含一个环结构时，环结构和芳环结构可共享0、1或2个碳原子。可聚合烯烃部分和/或芳环基团还可有一个至全部氢原子可被含1至4个碳原子的线性或支化烷基取代。

在一个实施方案中，含芳环结构的共聚单体选自如下通式4和5的共聚单体：

大体积配体过渡金属配合物:



其中 L 为与 M 键合的大体积配体, p 为 L 的阴离子电荷, m 为 L 配体的个数, m 为 1、2 或 3; A 为与 M 键合并能够在 M-A 键之间插入烯烃的配体, q 为 A 的阴离子电荷, n 为 A 配体的个数, n 为 1、2、3 或 4, M 为金属, 优选过渡金属; $(p \times m) + (q \times n) + k$ 相当于金属中心的表现氧化态; 其中 k 为阳离子上的电荷, k 为 1、2、3 或 4, B' 为化学上稳定的非亲核阴离子配合物, 优选具有 4Å 或更大的分子直径, j 为 B' 上的阴离子电荷, h 为电荷 k 的阳离子个数, i 为电荷 j 的阴离子个数, 这样 $h \times k = j \times i$ 。

任何两个 L 和/或 A 配体可相互桥连。催化剂化合物可为具有两个或更多个配体 L 的全夹心化合物, 所述配体 L 可为环戊二烯基配体或取代环戊二烯基配体; 或具有一个配体 L 的半夹心化合物, 所述配体 L 可为环戊二烯基配体或杂原子取代环戊二烯基配体或羰基取代环戊二烯基配体, 如茚基配体、苯并茚基配体或茚基配体等或能够与过渡金属原子 η^5 键合的任何其它配体。这些环戊二烯基配体通常含 5 元环, 各个环原子为碳原子, 但 14 或 15 族的任何元素可取代一个或多个环碳原子。一个或多个这些大体积配体与过渡金属原子进行 π -键合。各 L 可被相同或不同的多个取代基取代。取代基的非限制性例子包括氢或具有 1 至 30 个碳原子的线性、支化或环烷基, 链烯基或芳基或其组合。取代基还可被氢、或具有 1 至 30 个碳原子的线性、支化或环烷基、链烯基或芳基取代。L 还可为其它类型的大体积配体, 包括但不限于大体积酰胺、磷化物、烷氧化物、芳氧化物、酰亚胺、苯酚盐、borollides、卟啉、酞青、可啉和其它多偶氮大环。金属原子可为 4、5 或 6 族过渡金属或铜系和铟系金属, 优选过渡金属为 4 族金属。其它配体可与过渡金属键合, 这些其它配体的例子如离去基团, 例如 (但不限于) 弱碱, 诸如胺、膦、醚等。除了过渡金属外, 这些配体可非必要地与 A 或 L 键合。催化剂组分和催化剂体系的非限制性例子在 (例如) US 4,530,914、4,871,705、4,937,299、5,124,418、5,017,714、5,120,867、5,278,264、5,278,119、5,304,614、5,324,800、5,347,025、5,350,723、

5,198,401、5,384,299、5,391,790和5,391,789中讨论,所有这些文献这里作为参考全部引入。公开文献EP-A-0 591 756、EP-A-0 520 732、EP-A-0 420 436、WO 91/04257、WO 92/00333、WO 93/08221、WO 93/08199和WO 94/01471这里也作为参考全部引入。

在一个实施方案中,本发明的活化催化剂由如下通式表示的催化剂化合物和烷基铝、铝氧烷、改性铝氧烷或任何其它含氧基有机金属化合物或非配位离子活化剂或其混合物形成,所述通式为:

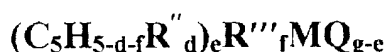


其中L、M、A和p、m、q和n为上面定义的,E为阴离子离去基团,例如(但不限于)烃基、氢、卤素、甲硅烷基或任何其它阴离子配体;r为E的阴离子电荷,o为E配体数,o为1、2、3或4,这样 $(p \times m) + (q \times n) + (r \times o)$ 等于金属中心的表现氧化态。

在另一实施方案中,本发明的催化剂组分包括含杂原子的单环戊二烯基化合物。该杂原子被铝氧烷、改性铝氧烷、非配位离子活化剂、路易斯酸或其混合物活化,形成活性聚合催化剂体系。这些催化剂体系公开于(例如)PCT国际公开WO 92/00333、WO 94/07928、WO 91/04257和WO 94/03506、US 5,057,475、5,096,867、5,055,438、5,227,440和5,264,405及EP-A-0 420 436中,所有这些文献这里作为参考全部引入。此外,本发明范围内的金属茂催化剂和催化剂体系可为公开于US 5,064,802、5,145,819、5,149,819、5,243,001、5,239,022、5,276,208、5,296,434、5,321,106、5,329,031和5,304,614、PCT公开WO 93/08221、WO 93/08199和WO 95/07140及EP-A-0 578 838、EP-A-0 638 595中的那些,所有这些文献这里作为参考全部引入。

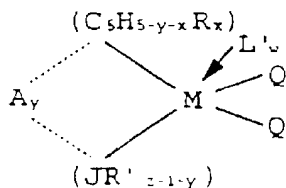
本发明催化剂的优选过渡金属组分为4族的那些过渡金属组分,特别是钛、锆和铪。过渡金属可处于任何表现氧化态,优选+2、+3或+4或其混合,优选+4。

在另一实施方案中,催化剂组分可为如下通式(I)中的一种:



其中 M 为 4、5、6 族过渡金属，至少一个 $(C_5H_{5-d-f}R''_d)$ 为与 M 键合的未取代或取代环戊二烯基配体；各 R'' （可以相同或不同）为氢或具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基或其混合基团，或两个或多个碳原子连接在一起形成具有 4 至 30 个碳原子的取代或未取代环或环体系的一部分； R''' 为含一个或多个碳原子、锗原子、硅原子、磷原子或氮原子或其组合的基团，并且桥连两个 $(C_5H_{5-d-f}R''_d)$ 环或桥连一个 $(C_5H_{5-d-f}R''_d)$ 环至 M 上。各 Q（可以相同或不同）为氢化物、具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基、卤素、烷氧化物、芳氧化物、酰胺、膦化物或任何其它单价阴离子配体或其组合；两个 Q 可为具有 1 至 30 个碳原子的亚烷基配体或环金属化烷基配体或其它二价阴离子螯合配体，其中 g 为相当于 M 的表观氧化态的整数，d 为 0、1、2、3、4 或 5，f 为 0 或 1，e 为 1、2 或 3。

在本发明另一优选实施方案中，催化剂组分由如下通式(II)表示：



其中 M 为 Ti、Zr 或 Hf； $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ 为被 0 至 5 个取代基 R 取代的环戊二烯基，“x”为 0、1、2、3、4 或 5，表示取代程度，各取代基 R 独立地为选自 C_1-C_{20} 烷基、取代 C_1-C_{20} 烷基（其中一个或多个氢原子可被卤原子取代）、 C_1-C_{20} 烷基取代准金属基团（其中准金属选自元素周期表 14 族）和卤素的基团，或 $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ 为环戊二烯基环，其中两个相邻 R 基团连接形成 C_4-C_{20} 环，得到饱和或不饱和多环环戊二烯基配体，如茚基、四氢茚基、茚基或八氢茚基。

(JR'_{z-1-y}) 为杂原子配体，其中 J 为具有来自元素周期表 15 族的 3 个配体的元素，或具有来自 16 族的两个配体的元素，优选氮、磷、氧或硫，更优选氮，各 R' 独立地为选自 C_1-C_{20} 烷基的基团，其中一个或多个氢原子被卤原子取代，y 为 0 或 1，“z”为元素 J 的配位数。

各 Q 独立地为任何单价阴离子配体，如卤化物、氢化物、或取代或未取代 C₁-C₃₀ 烃基、烷氧化物、芳氧化物、酰胺或磷化物，条件是两个 Q 可为亚烷基、环金属化烃基或任何其它二价阴离子螯合配体；

A 为含 15 族或 14 族元素的共价桥连基团，例如（但不限于）二烷基、烷芳基或二芳基硅或锗基团、烷基或芳基磷或胺基团，或烃基如亚甲基、亚乙基等。

L' 为路易斯碱，如二乙基醚、四乙基氯化铵、四氢吡喃、二甲基苯胺、苯胺、三甲基磷、正丁基胺等；w 为 0 至 3，此外，L' 可与 R、R' 或 Q 中的任何一个键合。

在本专利说明书和所附权利要求中，上面描述的所有过渡金属化合物或催化剂组分通常称为“金属茂”。“金属茂催化剂体系”是指至少一种环戊二烯基过渡金属化合物与至少一种活化剂的组合。

优选的金属茂催化剂体系基于 4 族和 5 族过渡金属化合物，更优选钛、锆或铪。对于含一种取代或未取代环戊二烯基配体的金属茂，钛是特别优选的。对于含一个以上取代或未取代环戊二烯基配体的金属茂，锆是特别优选的。在金属茂催化剂体系中优选的配体结构包括环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基和酰氨基配体。特别优选的金属茂催化剂具有如下配体结构组合：非桥连双环戊二烯基、硅桥连双茚基、硅桥连环戊二烯基酰氨基、碳桥连环戊二烯基芴基、碳桥连双环戊二烯基、和碳桥连环戊二烯基茚基。这些催化剂类型的每一种的非限制性例子如下：

二甲基双(1-甲基-3-正丁基-环戊二烯基)锆、

二甲基双环戊二烯基锆、

外消旋二甲基二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)锆、

二甲基二甲基甲硅烷基双茚基铪、

二甲基二甲基甲硅烷基双[(四甲基环戊二烯基)(十二烷基氨基)]钛、

二甲基[(甲基)(苯基)亚甲基(1-环戊二烯基)9-芴基]锆、

二甲基异亚丙基[(1-环戊二烯基)(9-芴基)]锆、

二甲基亚甲基双环戊二烯基锆、

二甲基异亚丙基双环戊二烯基锆、

二甲基亚甲基(环戊二烯基茚基)锆、和

二甲基二苯基亚甲基双环戊二烯基锆。

在不希望受任何特殊理论限制的前题下，通常据信通过在环戊二烯基配体之间增加金属茂配位缝隙或楔形空间由此更容易达到活性金属中心的方式，改进催化剂活性和引入大体积共聚单体的能力。对于金属茂催化剂和制备容易引入大体积单体聚合物中的催化剂的另外信息，可参见(例如) Kaminsky 等人，用于乙烯与大体积环链烯共聚的特制金属茂， Agnew. Chem. Int. Ed. Engl., p. 2273-2275, 1995, 34, No. 20.; Brintzinger 等人，用手性金属茂催化剂进行的立构有规烯烃聚合， Agnew. Chem. Int. Ed. Engl., p1143-1170, 1995, 34; Kaminsky 等人，用均匀锆茂/甲基铝氧烷催化剂共聚降冰片烯和乙烯， 31, 聚合物公报 175-183 (1993); 和 Willoughby 等人，一种新手性亚甲基桥连钛茂配合物的制备和 X-射线结构，有机金属化学杂志, 497, 11-15 (1995)，按照 US 专利实践的惯例，所有这些文献这里作为参考全部引入。增加楔形空间的已知方法包括桥连环戊二烯基配体和降低环戊二烯基配体上的立体空间。较短的桥如二甲基亚甲基和二苯基亚甲基优于硅烷基桥，它也优于非桥连的，也优于较长的亚乙基桥。在 π -键合环戊二烯基部分的重心之间的金属中心处形成的角经常部分用于描述金属茂的几何形状或空间关系。此角度降低导致更宽的配位空间，该空间通常转换为更高的催化剂活性和/或比 α -烯烃更快的环引入速率。然而，应注意的是，在某些情况下空间电子效应或纯电子效应还可对确定活性和引入大体积共聚单体的能力起重要作用或甚至起主要作用。

在另一实施方案中，与过渡金属连接的甲基被卤原子，如氟取代，同时所得二氟化物催化剂用铝氧烷，如甲基铝氧烷活化。

对于本专利说明书和所附的权利要求，术语“助催化剂”和“活化剂”可相互交换使用，并限定为上述可活化金属茂化合物的任何化合物或组分。例如，可将金属茂催化剂组分转化为催化活性金属茂阳离子的路易斯酸、非配位离子活化剂、离子化活化剂或任何其它化合物为活化剂或助催化剂。在本发明范围内，使用铝氧烷，和/或使用中性或离子态的离子化活化剂，如使中性金属茂化合物电离的四(五氟苯基)硼三(正丁基)铵或三全氟苯基硼准金属前体，作为一种或多种金属茂的活化剂。四(五氟苯基)硼二甲基苯胺盐是上述所谓金属茂的特别优选的活化剂。

有很多制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法，其非限制性例子描述于 US 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031、5,391,793、5,391,529 和 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594 218 和 WO 94/10180 中，所有这些都这里作为参考全部引入。

电离化合物可含有活化质子、或某些与电离化合物的剩余离子缔合但不配位或仅松散配位的其它阳离子。这些化合物等描述于 EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A 0 495 375、EP-A-0 426 637、EP-A-500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004 及 US 5,153,157、5,198,401、5,066,741、5,206,197、5,241,025、5,387,568 和 5,384,299 中，这些专利这里作为参考全部引入。

已开发出在溶液聚合中使用清除毒物的化合物，如烷基铝或铝氧烷，和除去或中和残留于金属氧化物载体中或载体上的极性基团的方法。路易斯酸如三烷基有机铝或硼化合物，与它们的水解衍生物一样有效，有机铝的例子是三乙基铝、三(正辛基)铝、三异丁基铝等。参见(例如) US 5,153,157 和 5,241,025 (描述 IIIA 族金属清除化合物和方法，包括载体催化剂方法)，及 WO-A-91/09882、WO-A-94/00500、WO-A-94/03506 和 WO-A-94/07928 (描述使用类似化合物的载体技术)。US 5,427,991 (相应于 WO-A-93/11172) 和共同待审查 US 流水号 08/474,948 (申请日 1995 年 06 月 07 日) 描述将阴离子活化剂化学键合至聚合物和金属氧化物载体上，由此制备化学键合的载体的多阴离子活化剂。

在本发明的一个实施方案，可将上述两种或多种金属茂合并形成用于本发明的催化剂体系。例如，描述于 US 5,281,679 和 5,466,649 中的那些混合催化剂，这两篇文献这里作为参考全部引入。在本发明催化剂体系的另一实施方案中，试图将通式(I)和/或(II)的一种或多种催化剂组分混合。在一个实施方案中，可将金属茂催化剂组分合并形成共混物组合物，如 PCT 公开 WO 90/03414 (1990 年 4 月 5 日出版的) 中描述的那些，这里作为参考全部引入。在又一实施方案中，可用(例如) US 4,937,299 和 4,935,474 (这里作为参考全部引入) 描述的混合金属茂生产具有宽分子量分布和/或

多峰分子量分布的聚合物。

在本发明的另一实施方案中，至少一种金属茂催化剂可与非金属茂或传统 Ziegler-Natta 催化剂或催化剂体系结合。非限制性例子描述于 US 4,701,432、5,124,418、5,077,255、5,183,867、5,391,660 和 5,395,810 中，这些文献这里作为参考引入。

在本发明说明书中，术语“carrier”或“support”可交换，并可作为任何载体物质，优选多孔载体物质，如滑石、无机氧化物、无机氯化物（例如氯化镁）、和树脂载体物质如聚苯乙烯或聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合物配料或任何其它有机或无机载体物质等，或其混合物。

优选的载体物质为无机氧化物，包括 2、3、4、5、13、14 族金属氧化物。在优选的实施方案中，催化剂载体物质包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、和其混合物。其它无机氧化物可以单独使用或与二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝和氧化镁、二氧化钛、二氧化锆等结合使用。

本发明的催化剂体系可按前述各种不同方式制备。在一个实施方案中，催化剂为无载体的，参见 US 5,317,036 和 EP-A-0 593 083，这里作为参考引入。在一个优选的实施方案中，本发明的催化剂载在载体上。用于本发明中承载催化剂体系的例子描述于 US 4,937,217、4,912,075、4,935,397、4,937,301、4,914,253、5,008,228、5,086,025、5,147,949、4,808,561、4,897,455、4,701,432、5,238,892、5,240,894、5,332,706、5,346,925 和 5,466,649，及美国专利申请流水号 08/433,768（申请日 1995 年 5 月 3 日）、08/403,544（申请日 1995 年 3 月 14 日）、08/417,484（申请日 1995 年 4 月 5 日）、08/412,810（申请日 1995 年 3 月 29 日）、08/413,140（申请日 1995 年 3 月 29 日）、08/271,598（申请日 1994 年 7 月 7 日）、08/495,770（申请日 1995 年 6 月 27 日）、及 WO 91/09882 和共同待审查申请 08/474,948（申请日 1995 年 6 月 7 日），根据美国专利实践的惯例，所有这些文献这里作为参考全部引入。

在本发明方法的一个实施方案中，将烯烃在主聚合之前在本发明的催化剂或催化剂体系存在下预聚。预聚合可在气体、溶液或淤浆相中在高压下间歇或连续进行。预聚用任何 α -烯烃单体或其混合物和/或在任何分子量控制剂，如氢存在下进行。关于预聚合的详细描述，参见 US 4,923,833、

5,283,278 和 4,921,825 及 EP-B-0 279 863 中, 所有这些文献这里作为参考全部引入。

在本发明的另一实施方案中, 本发明的载体催化剂体系包括抗静电剂或表面改性剂, 如 US 5,283,278 和美国专利申请流水号 08/322,675 (申请日 1994 年 10 月 13 日) 中描述的那些, 这里作为参考全部引入。抗静电剂和表面改性剂的非限制性例子包括醇、硫醇、硅烷醇、二醇、酯、酮、醛、酸、胺和醚化合物。叔胺、乙氧基化胺和聚醚化合物是优选的。抗静电剂可在形成本发明载体催化剂体系的任何阶段加入, 但优选在形成本发明的载体催化剂体系之后, 以淤浆或干燥态形式加入。

在另一实施方案中, 本发明的树脂可用钯或镍催化剂生产, 所述催化剂的例子公开于“用于聚合乙烯和 α -烯烃的新 Pd(II)-和 Ni(II)基催化剂”, Johnson, Killian 和 Brookhart, 美国化学会志, 1995, 117, pp 6414-6415 中。

活化剂组分的金属与金属茂组分的过渡金属的摩尔比为 0.3:1 至 1000:1, 优选 20:1 至 800:1, 最优选 50:1 至 500:1。当活化剂为无铝离子活化剂, 如前述基于四(五氟苯基)硼阴离子的那些活化剂, 活化剂组分的金属与过渡金属组分的摩尔比优选为 0.3:1 至 3:1。

在另一实施方案中, 金属茂的催化剂填充量(mmol)与载体物质的重量(g)比为约 0.001 至约 2.0 mmol 金属茂/g 载体物质, 优选约 0.005 至约 1.0, 更优选约 0.005 至 0.5, 最优选约 0.01 至 0.15。

涉及元素周期表所有参考资料是指在 Hawley 缩印化学词典, 第 11 版, Sax & Lewis, 1987 中公开的周期表。

方法条件

本发明的增粘树脂在气相、淤浆、溶液、本体或高压, 优选溶液聚合或共聚方法中用金属茂催化剂体系生产。

在溶液方法, 催化剂组分和单体通常悬浮或溶于溶剂中并加入搅拌反应器中。反应温度可为 -100 °C 至 250 °C。优选的温度为 0 °C 至 250 °C, 优选 20 °C 至 220 °C, 更优选 55 °C 至 175 °C, 进一步更优选 60 °C 至 120 °C, 最优选 75 °C 至 110 °C。聚合方法的优选压力低于或等于 3,000 ba (300

Mpa), 更优选低于或等于 2,000 ba (200 Mpa), 进一步更优选约大气压至约 275 ba (28 Mpa)。本发明方法通常按照本领域熟练技术人员已知的溶液方式进行。优选的烃溶剂包括但不限于脂族化合物、链烷、环脂族化合物、芳族化合物等。适用溶剂的例子包括己烷、2-甲基-戊烷、异戊烷、Isopar™ (购自 Exxon Chemical Company 的烃溶剂)、苯、甲苯等。此外, 聚合可在无溶剂存在下, 例如在使用本领域已知的标准技术的本体聚合中进行。

为由上述聚合物催化剂体系和条件获得增粘剂, 人们将选择可生产低分子量和优选高共聚单体引入量的条件。生产低分子量同时保持其它方法参数基本不变的条件包括: 升高反应温度以增加链转移或链终止的发生率; 加入链转移剂, 如氢或其它已知的配位聚合链终止剂; 增加环共聚单体在原料中的量, 增加催化剂浓度, 或使用能够容易进行 β -氢化物或 β -烷基消除的单体(例如丙烯或更高级 α -烯烃)。还可以使用选取的催化剂和活化化合物, 例如可有效地使用锆与多硼活化剂的双(环戊二烯基)衍生物(US 5,278,119), 非必要地在有或无链转移剂存在下在高于 60 °C 下操作。使用混合或不同溶剂还具有显著的分子量效果。当使用二甲基双(环戊二烯基)锆作为催化剂时, 与在甲苯中进行的共聚相比, 在己烷中进行的共聚趋于得到更低分子量的树脂, 如表 1 和表 2 中给出的实施例 1 与实施例 12 和实施例 3 与实施例 15 的比较证明的。

在实施本发明中, 本领域熟练技术人员还可使用已知的条件, 以促进高共聚单体引入量, 包括(但不限于)增加加入反应器中的共聚单体原料。例如, 在不存在共聚单体条件下, 当用等摩尔量非配位阴离子如四(五氟苯基)硼二甲基苯胺盐活化时, 二甲基二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)锆生产相当高分子量的立构规整聚丙烯, 该聚丙烯具有非常确定的熔点转变。反之, 若将聚丙烯和环共聚单体的混合物(约 2:1 至 2.6:1, 摩尔比, 如表 1 和 2 中的实施例 13、16、17、22、25-27、34-39 和 Q) 在 80-90 °C 下加入聚合反应器中, 则产品为含 30-40 mol % 共聚单体的低分子量无定形树脂, 该树脂显示玻璃转化温度, 但无非常确定的熔点。相反, 若选用已知用于生产无定形聚合物和引入高共聚单体量的催化剂, 则会降低原料中的环共聚单体量, 同时本领域熟练技术人员可使用诸如升高反应温度的方

法，非必要地配合氢气以生产所需低 M_n 、高 T_g 的聚合物。综上所述，根据催化剂和聚合条件，可生产具有低 M_n 和高 T_g 的各种聚合物。

用于聚合的单体原料按每摩尔环状共聚单体原料计，优选含 0.1 至 10 mol α -烯烃和 0.1 至 10 mol 含芳烃基团单体。

增粘树脂

本申请中描述的增粘树脂为烃共聚物，该共聚物当与基础聚合物共混时，具有生产这样的粘合剂共混物的效果，即该共混物与未共混基础聚合物相比，其 M_n 更低， T_g 更高，粘度更低。对于具有多个相（由此产生多个 T_g ）的嵌段共聚物，增粘剂与至少一个相的 T_g 相关，并升高至少一个相的 T_g 。增粘树脂具有改进基础聚合物的一种或多种粘合性能的进一步效果，特别是具有改进性能平衡，如粘附力（如 180°剥离）、内聚力（例如 SAFT）和色值（例如 Saybolt）之间的平衡的作用。基础聚合物可为单一聚合物或两种或多种聚合物的共混物，但基础聚合物共混物的每一组分各自具有的 M_n 大于 10,000，优选大于 30,000，更优选大于 50,000，进一步更优选大于 80,000。

在优选的实施方案中，作为在粘合剂组合物中使用的增粘剂，树脂是无定形的。“无定形”定义为基本上是非结晶的并且无确定的熔点或熔体转变。“基本上非结晶的”定义为含约 10% 或更少的结晶度，由 DSC、X-射线衍射，或本领域熟练技术人员已知的其它方法测定，在本发明中，DSC 为测量技术，以免不同的方法产生不同的结晶度数值。在另一优选实施方案中，增粘剂树脂与要增粘的基础聚合物相容。这里使用的相容性是指与要增粘的基础聚合物的至少一种相结合或互相扩散，这种增粘相显示比增粘之前高的单一 T_g 。

本发明的树脂可在粘性液体至脆性固体范围内，但对于在粘合剂组合物中用作增粘剂的树脂，通常其数均分子量(M_n)低于约 2,000，优选低于约 1,600，更优选低于约 1,200，进一步更优选低于约 1,000，再进一步更优选约 200 至约 800，最优选约 300 至 600。

由金属茂生产的 α -烯烃、环烯烃和含芳环基团单体的聚合物可从低 M_n 低聚物至 M_n 100,000 或更大的聚合物，但对于在粘合剂组合物中用作增粘

剂的聚合物，优选具有 T_g 大于或等于约 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 至低于约 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，更优选大于或等于约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 至低于约 $85\text{ }^\circ\text{C}$ ，进一步更优选约 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 至约 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，再进一步更优选大于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 至约 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 。

为用作增粘剂，这里生产的树脂优选具有约 $0.5\text{ mol } \%$ 或更多 α -烯烃引入量，更优选约 $1\text{ mol } \%$ 至约 $90\text{ mol } \%$ ，进一步更优选约 $5\text{ mol } \%$ 至约 $85\text{ mol } \%$ ，再进一步更优选约 $10\text{ mol } \%$ 至约 $80\text{ mol } \%$ ，最优选约 $15\text{ mol } \%$ 至约 $75\text{ mol } \%$ 。当乙烯作为 α -烯烃存在时，优选存在至少另一种 C_3 或更高级 α -烯烃单体，其存在量应使一种或多种 C_3 或更高级 α -烯烃单体的总摩尔量等于或超过乙烯的摩尔量。

为用作增粘剂，这里生产的树脂优选具有约 $5\text{ mol } \%$ 或更多的环烯烃引入量，更优选约 $10\text{ mol } \%$ 至约 $90\text{ mol } \%$ ，进一步更优选约 $5\text{ mol } \%$ 至约 $85\text{ mol } \%$ ，再进一步更优选约 $10\text{ mol } \%$ 至约 $80\text{ mol } \%$ ，再进一步更优选约 $15\text{ mol } \%$ 至约 $75\text{ mol } \%$ ，最优选大于 $20\text{ mol } \%$ 至 $75\text{ mol } \%$ 。

引入聚合物链中的优选大于 $90\text{ } \%$ ，更优选 $95\text{ } \%$ ，进一步更优选 $100\text{ } \%$ 的环烯烃保持其原来的环结构。在引入聚合物骨架中的环结构中，优选至少 $95\text{ } \%$ ，更优选 $99\text{ } \%$ ，进一步更优选 $100\text{ } \%$ 通过 1,2-顺式加成引入，或换言之，聚合烯属不饱和度的两个碳原子变为聚合物主链的一部分。在金属茂催化聚合的双环如降冰片烯和双环戊二烯中，如在本发明中，环单体通过在 2,3-位处横跨环外表面的 1,2 顺式加成引入聚合物链中（例如，参见 Kaminsky 等人，用均相锆茂/铝氧烷催化剂生产的新聚合物，*Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, p. 83-93, 1991, 47；Benedikt 等人，用锆茂催化剂聚合多环单体，*New J. Chem.*, p. 105-114, 1994, 18，这两篇文献按照美国专利实践的惯例这里都作为参考引入）。相反。用 Friedel-Crafts 型催化剂，如 BF_3 乙醚化物聚合降冰片烯或双环戊二烯涉及游离碳正离子，导致环结构的键重排和大量的 2,7-连接（例如，参见 Mehler，钨(2+)化合物催化加成聚合降冰片烯，*高分子*，p. 4226-4228, 1992, 25，和 Gaylord 等人，聚-2,3-和 2,7-双环[2.2.1]庚-2-烯；聚降冰片烯的制备和结构，*高分子科学化学杂志*，p. 1053, 1977，全文，这两篇文献按照美国专利实践的惯例这里都作为参考引入）。此外，对于双环戊二烯，该五元的环戊烯环也参加反应。本发明聚合物的 $^1\text{H NMR}$ 数据证明，原来的环结构未

出现重排，并且双环戊二烯的五元环保持原样。

为用作增粘剂，这里生产的树脂优选具有约 0.5 mol % 或更多的含芳环基团单体引入量，更优选约 0.75 mol % 至约 90 mol %，进一步更优选约 1 mol % 至约 50 mol %，再进一步更优选约 1 mol % 至约 20 mol %，再进一步更优选约 1 mol % 至约 15 mol %，再进一步更优选约 1 mol % 至约 10 mol %，最优选约 1 mol % 至约 5 mol %。在一个优选的实施方案中，含芳环基团单体的摩尔百分数低于环单体的摩尔百分数。

在另一实施方案中，含芳环基团单体沿聚合物链无规分布。在又一实施方案中，芳环单体优选在链末端引入。对于引入的芳族单体如苯乙烯和烯丙基苯的信息，可由质子核磁共振谱数据通过比较在 6.1 和 6.3 ppm 处（它为来自第二次插入芳族单体，接着进行 β 氢化物消除得到的链末端结构位置）的芳族质子和烯烃质子共振的积分获得。比例 5:2（芳炔:烯烃）表示所有引入的苯乙烯或烯丙基苯都在链末端引入。较高的比例表示芳族单体沿链引入。不存在属于芳炔末端基团的烯烃信号，表明芳族单体沿链无规分布。用二甲基双环戊二烯基锆制备的树脂，与用二甲基[二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)]锆催化制备的树脂相比，趋于得到更高的比例。

为在粘合剂组合物中用作增粘剂，这里生产的树脂优选具有的 M_w/M_n 为 3 或更小，更优选为 2.5 或更小，进一步更优选 2.5 至 1。

此外，在优选的实施方案中，这些树脂具有不能按照 Gardner 刻度（通常用于测量常规增粘剂的色值）精确测量的低色值。根据本发明生产的增粘剂具有的 Saybolt 色值优选约 15 或更高，更优选约 18 或更高，进一步更优选约 20 或更高，再进一步更优选约 25 或更高，最优选约 28 或更高。

粘合剂组合物

本发明具有低 M_n 和高 T_g 的树脂可与基础聚合物掺混生产粘合剂组合物。基础聚合物可为塑料、热塑性塑料、弹性体、塑性体或其混合物。优选的基础聚合物包括无规共聚物、均聚物、嵌段共聚物和其混合物。包括本发明树脂的优选粘合剂组合物包括热熔粘合剂、压敏粘合剂、热熔压敏粘合剂、接触粘合剂等。除了基础聚合物和增粘剂外，其它添加剂也可存在于粘合剂组合物中。典型的添加剂包括染料、颜料、填料、石蜡、增塑

剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、另外的增粘剂等。

在一个实施方案中，基础聚合物为至少一种无规共聚物，优选的无规共聚物包括烯烃，如乙烯、 α -烯烃、丙烯酸类、丙烯酸酯类、乙酸酯类等的共聚物、三元聚合物或四元聚合物。优选的 α -烯烃含 2 至 20，更优选 2 至 8，进一步更优选 2 至 6 个碳原子。合适的乙烯 α -烯烃共聚物的例子包括乙烯/己烯-1、乙烯/丁烯-1、乙烯/4-甲基-戊烯-1、乙烯/辛烯-1 共聚物等。优选的乙烯 α -烯烃或丙烯- α -烯烃基聚合物用金属茂催化剂体系生产。用于与 α -烯烃，特别是乙烯聚合的优选极性共聚单体包括乙烯基酸、乙烯基酯、乙烯基醇，如乙基丙烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸、当归酸、马来酸、富马酸、酮、一氧化碳、丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯等。优选的例子包括甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯、烷基甲基丙烯酸和烷基丙烯酸。合适单体的进一步更优选的例子包括乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。可与这里生产的增粘剂一起混合的其它典型无规共聚物还包括但不限于乙丙橡胶、乙烯-丙烯-二烯烃三单体橡胶、硅氧烷、丁基橡胶、异丁烯共聚物、和异烯烃-对烷基苯乙烯共聚物、特别是异丁烯与对甲基苯乙烯的共聚物。优选的共聚物具有的结晶度为至少 5 wt%，优选至少 15 wt%，更优选至少 20 wt%，通过 DSC 测定。

在另一实施方案中，基础聚合物为至少一种均聚物，与此新增粘剂树脂结合使用的优选均聚物包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、天然橡胶、聚异戊二烯、腈橡胶、氯丁橡胶、聚异丁烯弹性体、聚氨酯、聚丁二烯和聚苯乙烯。优选的均聚物具有的结晶度为至少 5 wt%，优选至少 15 wt%，更优选至少 20 wt%，通过 DSC 测定。

在另一实施方案中，基础共聚物为至少一种嵌段共聚物。与本发明增粘剂共混的一类优选的嵌段共聚物为基于苯乙烯的、特别是一嵌段、二嵌段、多嵌段、多侧臂和星形嵌段共聚物的共聚物。优选的聚合物为包括构型 A-(B-A)_n-B-A、A-(B-A)_n-B 或(A)_nB 的苯乙烯嵌段和二烯烃嵌段的聚合物，其中 n = 0、1、2、3 或 4，“A”优选为聚苯乙烯或聚(取代苯乙烯)嵌段。A 单体优选构成嵌段共聚物的约 10 至约 55 wt%，更优选约 15 至约 50 wt%，进一步更优选约 18 至约 45 wt%。B 优选为 C₃ 至 C₃₀ 二烯

烃，优选异戊二烯和/或丁二烯的聚合物。这些聚合物可市购，其商品名为 KRATON 1107™、KRATON 1101™、VECTOR4111™ 和 VECTOR4411™、VECTOR4461™。其它等级的 KRATON™ 和 VECTOR™ 聚合物也可用于与这里生产的增粘剂共混。（KRATON™ 和 VECTOR™ 聚合物分别购自 Shell Chemical Company, Houston, Texas 和 DEXCO 聚合物，Houston, Texas）。

在另一实施方案中，优选将嵌段共聚物用作形成压敏粘合剂(PSA)的基础聚合物。嵌段共聚物的存在量优选为约 10 wt 至约 90 wt %，更优选约 20 wt % 至约 80 wt %，最优选约 30 wt 至约 70 wt %，按粘合剂组合物的总重量计。增粘剂的存在量优选为约 10 wt 至约 90 wt %，更优选约 20 wt % 至约 80 wt %，进一步更优选约 30 wt % 至约 70 wt %，最优选约 40 wt 至约 60 wt %，按粘合剂组合物的总重量计。除了基础聚合物和增粘剂外，PSA 通常还包括其它添加剂。用于粘合剂的典型添加剂包括染料、颜料、填料、石蜡、增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、另外的增粘剂等。所有添加剂的总量优选为约 0 wt % 至约 50 wt %，更优选约 0.5 wt % 至约 40 wt %，进一步更优选约 1 wt % 至约 30 wt %，最优选约 5 wt 至约 15 wt %，按粘合剂组合物的总重量计。本实施方案的优选树脂为三元聚合物，更优选包括丙烯作为 α -烯烃、双环戊二烯或降冰片烯作为环烯烃，和苯乙烯或烯丙基苯作为含芳环基团单体。

压敏粘合剂组合物的组分可通过本领域已知的常规方法，如熔体掺混、挤出机掺混、或在溶液中掺混的方法共混。

在另一实施方案中，优选用无规共聚物、嵌段共聚物或均聚物中的至少一种形成热熔粘合剂。这些基础聚合物可通过包括金属茂的各种催化剂体系生产。增粘剂的存在量优选为约 10 至约 950 重量份，更优选大于 20 重量份至低于 500 重量份，其中重量份按每 100 重量份基础聚合物计。所有添加剂的总量优选为 0 至 500 重量份，更优选 0.5 至 400 重量份，进一步更优选 1 至 300 重量份，最优选 5 至 150 重量份。本实施方案的优选树脂为三元聚合物，更优选包括丙烯作为 α -烯烃，双环戊二烯或降冰片烯作为环烯烃，和苯乙烯或烯丙基苯作为含芳环基团的单体。优选的 HMA 共混物的粘度在 350°F (177 °C) 时为 300 至 300,000 cp (0.3 至 200 Pa.s)，优选

500 至 200,000 cp (0.5 至 100 Pa.s)。

热熔粘合剂组合物的组分可通过本领域已知的用于共混乙烯聚合物、增粘剂等的常规方法共混。例如，可将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物放在容器中，加热并搅拌。可将增粘剂加入容器中，由此形成均匀分散体。该共混物按如下方式生产：用任何合适的混合设备在温度高于组分熔点，例如在 130 °C 至 180 °C 下将组分混合，混合时间应足以形成均匀混合物，通常为 1 至 120 分钟，取决于混合设备的类型。

用途

本发明的共混物可在基材，如沥青、水泥、金属、Mylar™（双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯）、聚合物（包括聚烯烃，如橡胶、塑料、热塑性塑料、和其取向物）、玻璃、陶瓷、木材、纸张、岩石、矿物和漆、纸板等上用作粘合剂。优选的例子包括聚乙烯、聚丙烯和 Mylar™。可包括本发明所述断的烃树脂并通过其改进的另一些用途的例子包括但不限于：密封剂、接触粘合剂、压敏粘合剂、热熔粘合剂、热熔压敏粘合剂包装料、层压制品、涂布材料、图书装订物、结构粘合剂、家具用粘合剂、木材用粘合剂、汽车用粘合剂、水泥用粘合剂、沥青用粘合剂（例如用于将反光板粘附在沥青上的粘合剂）、或建筑粘合剂等。

如上所述生产的粘合剂还可作为涂层或薄膜施于基材，如纸、瓦楞纸、聚烯烃、聚烯烃膜、聚酯、聚酯膜、金属、玻璃、热塑性塑料、塑料、弹性体、热塑性弹性体(TPE)，天然物质如木材和纸浆，织物、熔吹或纺粘塑料等上。这些粘合剂/基材组合可用于胶带和标签、手巾、妇女用产品、图书装订、无纺织物等中。

考虑到具体的用途，优选的实施方案可根据最终用途所需的优选性能平衡变化。例如，用本发明的增粘剂制备标签 PSA 的优选增粘剂用量为约 55 至约 70 %，而对于高性能胶带，增粘剂的用量优选为约 30 至约 55 %。然而，用本发明树脂增粘的原理保持不变。已意想不到地发现，这些增粘剂使各种基础聚合物，特别是软质中间嵌段的 ABA 苯乙烯嵌段共聚物的 T_g 升高，同时降低共混粘合剂组合物的总分子量。预期粘合剂领域，特别是 PSA 领域的熟练技术人员可设计另一些实施方案，以平衡分子量和 T_g 性

能，由此获得适合最终目标用途所需的有用性能。因此，为获得各种新粘合剂，就这些材料而言，可上下调节增粘剂、橡胶和添加剂。这些粘合剂的差别体现在（例如）它们在具体应用时所需的 Hold、Tack、Peel、SAFT 和其它性能平衡中。

实施例

下列实施例用于说明本发明，而不以任何方式限制本发明。实施例 1-41 在下表 1-4 中给出。在这些表中使用相同的实施例编号，以通过树脂特性和含相同树脂的粘合剂共混物的性能测试，鉴定聚合的各树脂。表 1 给出制备 α -烯烃和环烯烃（两种单体为有和无含芳环基团的单体）聚合物的方法。编号的实施例是本发明新的树脂，而用字母编号的实施例为比较例。表 2 给出实施例 1-17 和 A-I 的树脂特性和在压敏粘合剂共混物中那些树脂的性能。表 3 说明实施例 18-19 和 J-K 的增粘树脂的特性和在热熔粘合剂共混物中的那些树脂的性能。表 4 给出实施例 20-41 的树脂的特性数据。

生产增粘剂树脂

实施例 1

在实施例 1 中，将 1-l 不锈钢 Zipperclave™ 聚合反应器用氮气吹扫，并投入 800 ml 己烷作为溶剂；0.482 mol 降冰片烯作为环共聚单体；0.062 mol 苯乙烯作为含芳环基团单体；和 0.5 ml 25 wt % 三异丁基铝(TIBA)甲苯溶液作为烷基铝化合物清除剂。将 1.24 mol 液态丙烯加入反应器中作为 α -烯烃单体，并搅拌物料直至反应器中的物料达到 80 °C。将 0.08 mmol 二甲基双(环戊二烯基)锆用在 2 ml 甲苯中的等摩尔量活化剂四(五氟苯基)硼二甲苯胺盐(DMA-pfp)预活化，作为过渡金属催化剂。将该活化催化剂装入不锈钢催化剂管中，并将其通过高压氮气用 50 ml 与在反应器投料步骤中使用的相同溶剂淋洗入反应器中。将该聚合反应进行 30 分钟，此时将反应器放空并加入少量异丙醇使聚合停止。通过在旋转蒸发器上浓缩己烷溶液，并在真空下（0.2-5 托，150 °C 至 180 °C，氮气吹扫）除去未反应的环共聚单体，分离出产品。在真空蒸馏步骤期间，加入约 50 mg 稳定剂 Irganox™ 1010（四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯))）以防止

降解，所述稳定剂购自 Ciba-Geigy Corp. Ardsley, New York。通过本方法得到的树脂量为 20.1 g。

实施例 2-41

用与实施例 1 相同的基本工艺制备实施例 2-41，但起始组分的类型和用量以及方法条件按表 1 中所示变化。将实施例 7、10、11、13、23-31、41、A-C、G、H、J 和 K 在旋转蒸发步骤前通过硅藻土过滤，除去不溶残余物。

比较例 A-Q

比较例 A-I 按照实施例 1-41 制备，但它们不包括含芳环基团单体。

表 1
树脂生产的方法条件

Ex. #	溶剂类型	溶剂体积 (ml)	环共单体 ^a	芳族共单体 ^b	环单体原 (mol)	芳族单体原 (mol)	烷基铝清除剂 ^c	烷基铝 Vol. (ml)	C3=原料 (mol)	反应温度 (°C)	过渡金属催化剂 (TMC) ^d	TMC 用量 (mmol)	活化剂 ^e	反应时间 (小时)	产量 (g)	活性 ^f
1	己烷	800	NB	S	0.482	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	20.1	509
2	己烷	400	NB	AB	0.241	0.062	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	2.8	71
3	己烷	800	NB	S	0.482	0.031	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	17.5	443
4	己烷	800	NB	S	0.482	0.016	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	14.6	370
5	己烷	400	NB	AB	0.241	0.031	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	2.5	63
6	己烷	400	NB	AB	0.241	0.093	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	3.4	86
7	己烷	12000	NB	AB	9.04	2.79	TIBA	0.5	18.6	80	Cp ₂ ZrMe ₂	1.19	DMA-pfp	0.5	70	118
8	己烷	800	DCPD	AB	0.605	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	16.5	418
9	己烷	800	DCPD	AB	0.605	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	24.2	613
10	己烷	600	NB	MTHF	0.482	0.026	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	28	709
11	己烷	600	NB	MTHF	0.482	0.026	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	21	532
12	甲苯	800	NB	S	0.482	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	22.3	565
13	己烷	800	DCPD	S	0.605	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	7.5	313
14	甲苯	800	NB	S	0.482	0.016	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.25	16.6	841
15	甲苯	800	NB	S	0.482	0.031	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	24.9	630
16	己烷	560	DCPD	AB	0.424	0.083	TIBA	0.5	0.87	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	9.5	396
17	己烷	800	DCPD	AB	0.605	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	6.7	279
18	己烷	800	DCPD	AB	0.605	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	24.2	613
19	己烷	800	NB	AB	0.603	0.186	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	16.5	418

表 1 (续)

Ex. #	溶剂类型	溶剂体积 (ml)	环共聚单体 ^a	芳族共聚单体 ^b	环单体原料 (mol)	芳族单体原料 (mol)	烷基铝清除剂 ^c	烷基铝 Vol. (ml)	C3-原料 (mol)	反应温度 (°C)	过渡金属催化剂 (TMC) ^d	TMC用量 (mmol)	活化剂 ^e	反应时间 (小时)	产量 (g)	活性 ^f
20	己烷	800	DCPD	AB	0.605	0.62	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.58	9.1	199
21	己烷	400	DCPD	AB	0.605	0.03	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	8.6	218
22	己烷	400	DCPD	AB	0.605	0.03	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	4.4	183
23	己烷	800	DCPD	S	0.605	0.24	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	10.5	266
24	己烷	800	DCPD	S	0.605	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	8.5	215
25	己烷	800	DCPD	S	0.605	0.24	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	16	667
26	己烷	600	DCPD	S	0.605	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	34.1	1421
27	己烷	600	DCPD	S	0.605	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	32.8	1367
28	己烷	800	NB	AB	0.482	0.186	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.1	DMA-pfp	0.5	26.1	527
29	己烷	800	NB	S	0.483	0.206	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	16.3	413
30	己烷	800	NB	S	0.483	0.124	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	19	481
31	己烷	800	NB	S	0.483	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	14.4	365
32	己烷	800	NB	S	0.483	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	15.7	397
33	甲苯	800	NB	S	0.482	0.016	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.08	DMA-pfp	0.5	30.3	767
34	己烷	800	NB	S	0.483	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	3.1	129
35	己烷	800	NB	S	0.483	0.062	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	2.4	100
36	甲苯	800	NB	S	0.65	0.05	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	3.4	142
37	甲苯	800	NR	S	0.6	0.05	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	4.8	200
38	甲苯	800	NB	S	0.55	0.05	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	4.6	192
39	甲苯	800	NB	S	0.55	0.05	TIBA	0.5	1.24	80	ZrSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	16.2	675

表 1 (续)

Ex #	溶剂类型	溶剂体积 (ml)	环共聚单体 ^a	芳族共聚单体 ^b	环单体原料 (mol)	芳族单体原料 (mol)	烷基铝清除剂 ^c	烷基铝 Vol. (ml)	C3=原料 (mol)	反应温度 (°C)	过渡金属催化剂 (TMC) ^d	TMC用量 (mmol)	活化剂 ^e	反应时间 (小时)	产量 (g)	活性 ^f
40	甲苯	800	NB	S	0.482	0.031	TIBA	0.5	1.24	80	HfSSMe ₂	0.05	DMA-pfp	0.5	3.6	150
41	甲苯	800	NB	S	0.482	0.031	TIBA	0.5	1.24	80	02Z	0.05	DMA-pfp	0.5	4.2	175
A	己烷	200	NB	--	0.151	--	none	na	0.31	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	3.8	96
B	己烷	200	NB	--	0.151	--	TIBA	0.5	0.31	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	3.6	91
C	己烷	200	NB	--	0.151	--	TIBA	0.5	0.31	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	4.6	116
D	己烷	400	NB	--	0.301	--	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	10.9	276
E	己烷	400	NB	--	0.212	--	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	8.8	223
F	己烷	200	DCPD	--	0.151	--	TEAL	0.2	0.31	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	7.3	185
G	己烷	400	NB	--	0.241	--	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	11.8	299
H	己烷	400	NB	--	0.149	--	TIBA	0.5	0.62	75	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	1.0	9.0	114
I	己烷	200	DCPD	--	0.151	--	TIBA	0.5	0.31	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	4.8	122
J	己烷	400	DCPD	--	0.756	--	TIBA	0.5	1.24	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	4.2	1063
K	己烷	400	NB	--	0.301	--	TIBA	0.5	0.62	80	Cp ₂ ZrMe ₂	0.079	DMA-pfp	0.5	11	276

^a DCPD = 双环戊二烯, 60-80 wt% 的己烷或甲苯溶液; NB=降冰片烯, 50-80 wt% 的己烷或甲苯溶液

^b AB 烯丙基苯, 纯态; S = 苯乙烯, 纯态; MTHF = 1,4-亚甲基-1,4,4a,9a-四氢茚, 纯(亚甲基-四氢茚)

^c TIBA = 二异丁基铝, 25 wt% 甲苯溶液, TEAL = 三乙基铝, 25 wt% 庚烷溶液

^d Me = 甲基, Cp = 环戊二烯基, Ind = 苈基; ZrSMe₂ = 二甲基[二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)]₂;
HfSSMe₂ = 外消旋二甲基[二甲基硅烷基双(苈基)]₂; Cp₂ZrMe₂ = 二甲基双(环戊二烯基)锆; 02Z = 二

甲基[二甲基硅烷基(四甲基环戊二烯基)](十二烷基氧基)钛

^e DMA-pfp = 四(五氟苯基)硼二甲基苯胺盐

^f 活性 = (克树脂产品)/(mmol TMC×小时)

增粘树脂特性和粘合剂共混物性能 试验和标准

用差示扫描量热计(DSC, ASTM E-1356, 以 5 °C/min 的速率加热)测量 T_g 。

用凝胶渗透色谱(GPC)测量 M_n 、 M_w 和 Z-平均分子量(M_z)。GPC 数据在 Waters 590/712 WISP 上获得, 该仪器装有在 THF 中的 Polymer Labs Mixed D, 10^4 \AA 、 500 \AA 和 50 \AA 柱和 RI 检测器。记录的 GPC 值为已根据如下通式转化为聚异丁烯值的聚苯乙烯当量分子量:

$$\log(\text{PIB 分子量}) = 1.11 \times \log(\text{聚苯乙烯分子量}) - 0.517$$

软化点通过环球方法(ASTM E-28)测量。

粘合剂共混物性能通过如下方法测量: 落球粘性(Ball Tack) (ASTM D-3121; PSTC-6[PSTC = 压敏胶带协会]); 180°剥离 (PSTC-1); 剪切粘合失败温度 (SAFT, ASTM D-4498); 环折粘性 (在下面描述); 粘固力 (PSTC-7); Saybolt 色值 (ASTM D-156-94); Gardner 色值 (ASTM D-1544); 共混物浊点 (在下面详细解释); T-剥离 (在下面的粘合剂实施例 16 和 17 的讨论中描述); 凝固时间 (在下面详细讨论); 和共混物粘度 (在下面详细讨论)。

环折粘性是指将粘合剂胶带表面与固体基材接触, 并测量用如下工艺使粘合剂胶带与固体基材分离所需的力。从标准膜中切割出尺寸 1"×9" (2.54×22.9 cm) 尺寸的试样。将测试条以粘合剂一侧向外制成环形, 并将两个末端用蒙版胶带连接。测试在 23 °C±2 °C 和 50 %湿度的标准条件下进行。使用不锈钢基材板 (2"×5"×1/16" (5.08 cm×6.45cm×0.16 cm)), 每次试验单独准备并且试验 (在 1 分钟内) 立即进行。通过将 90° 快粘夹具与 Instron 的下端夹头连接制备用于试验的 Instron。将清洁的不锈钢板放在试验夹具中。将试验环的末端在 Instron 的上部夹具中连接, 并将该环以 2"/min (5.08 cm/min) 的速率放低至测试板上, 直至约 5" (12.7 cm) 的试样与板接触。将粘合剂胶带在除了胶带本身的重量外无压力下接触不

锈钢基材。然后以 2"/min 的速率拉动试样。对最少三次测量的值记录平均环形值 (单位 lb/in.)。

凝固时间定义为在热熔粘合剂与纸基材之间形成粘合力所需的最小时间。将一个大块瓦楞纸板加上一平方英寸区域的贴面, 将 1"×4"牛皮纸条用热熔粘合剂粘附在空白处。将一小滴粘合剂在 350°F (177 °C) 下置于瓦楞纸板块上, 然后立即将牛皮纸条放在粘合剂滴上, 并用 500 g 重物压制一段时间。然后将牛皮纸快速揭开, 以确定是否形成撕裂纸纤维的足够强粘合力。记录所需的最少时间作为凝固时间。表中的所有 EVA 粘合剂显示低于 1 秒的凝固时间, 此凝固时间被认为具有生产粘合剂的足够性能, 该粘合剂是用于纸板箱封闭粘合剂的可能候选粘合剂。

表 3 中描述的 HMA 共混物配料的石蜡浊点, 通过将物料在测试管中在恒定搅拌下加热至 200 °C 用温度计测得。然后将测试管保持于 45°角下并在空气中冷却。浊点定义为在温度计球周围形成稳定浑浊的第一个信号时的温度。重复此方法直至连续读数误差在 1-2 °C 范围内。记录的浊点为平均值, 它显示 HMA 配料中增粘剂与其它组分的相对相容性。

表 3 中描述的 HMA 共混物配料的熔体粘度按照 ASTM D-3236 用 Brookfield Digital 粘度计 (Model RVTA) 测定。

粘固力为改性压敏胶带协会(PSTC)的工艺 PSTC-7。用 2 kg 辊将一 1.2 cm 宽的胶带条粘附于不锈钢板上, 使遮盖部分为 1.3 cm × 1.3 cm。将 2 kg 重物旋垂于胶带上, 并将该板组件以 178°角悬挂直至粘合失败。记录至失败时的延迟时间。此试验在室温下进行。

质子核磁共振谱(¹H NMR)数据在 Varian 500 MHz 光谱仪上用如下条件获得: 脉冲角 30°, 脉冲延迟 5 秒, 捕集 3 秒, 光谱宽度 10,000Hz, 瞬变状态大于或等于 48。通过将下列化学位移位置 (相对于 TMS) 的峰面积与光谱中的所有质子的总积分对比, 测定引入的共聚单体摩尔百分比:

共聚单体	质子	化学位移, ppm
双环戊二烯	烯烃的	5.52,5.64
乙烯基降冰片烯	烯烃的	5.22, 5.05
降冰片烯	桥头	1.8-2.3
烯丙基苯	芳烃的	7.1-7.4
苯乙烯	芳烃的	7.1-7.4

实施例 1-17 和比较例 A-I

将按表 1 中所示生产的增粘剂树脂与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (购自 DEXCO Polymers, Houston, Texas, 商品名为 VECTOR 4111™(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物, 其聚苯乙烯当量重均分子量大于 100,000, M_w/M_n 低于 1.1, 苯乙烯含量为 18 wt %; 关于 DEXCO 共聚物的更详细信息, 参见粘合剂时代, 1994 年 6 月, Jean Tancrede 的文章, pp. 27-32, 按照美国专利的惯例这里作为参考全部引入) 掺混, 制成如下 PSA 配料

组分	重量份
Vector™ 4111	100
增粘剂树脂	100
Flexon™ 766	20
IRGANOX™ 1010	1
总 PSA	221

增粘剂和嵌段共聚物为用甲苯掺混的溶液 (40 wt % 固含量)。将所得共混物在 Mylar™ 膜 (购自 Dupont de Nemours, E.I., Company, Wilmington, Delaware) 上流延 1.5 mil (38.1 mm) 厚的薄膜, 蒸出溶剂后, 得到 1.5 mil (38.1 mm) 厚的配料粘合剂干燥层。Flexon™ 766 为购自 Exxon Chemical Company, Houston, Texas 的环烷油。

表 2
压敏粘合剂性能

Ex #	增粘树脂						粘合剂						滚球粘性			
	环共聚单体的 mol%	芳族共聚单体的 mol%	芳族共聚单体的 wt%	T _g °C	M _n	M _w	M _w /M _n	M _z	Saybolt 色值	180° 剥离 lb./in. (N/25.4 mm)	滚球粘性 cm	环折粘性 lb./in. (N/25.4 mm)		SAFT °F (°C)	粘固力 (hrs)	老化力剥离 lb./in. (N/25.4 mm) a
1	NB 70%	S 4.3%	S 5.5%	23	357	582	1.63	840	28.2	2.4 (10.7)	3.1	1.8 (8.0)	185 (85)	1.7	2.1 (9.3)	2.7
2	NB 67%	AB 1.9%	AB 2.9%	37	385	595	1.54	823	6.4	3.4 (15.1)	2.7	2 (8.9)	183 (84)	nd	nd	nd
3	NB 69%	S 2.2%	S 2.9%	32	397	644	1.62	933	27.6	2.7 (12.0)	3.4	1.8 (8.0)	194 (90)	11.6	2.4 (10.7)	2.6
4	NB 67%	S 1.1%	S 1.5%	31	398	675	1.70	988	27.9	2.3 (10.2)	4	1.3 (5.8)	190 (88)	41.6	2.1 (9.3)	3.5
5	NB 71%	AB 0.9%	AB 1.3%	39	402	585	1.45	811	-1.6	3.4 (15.1)	4.1	1.9 (8.5)	198 (92)	nd	nd	nd
6	NB 69%	AB 2.8%	AB 4.1%	35	409	650	1.58	917	15.4	3.7 (16.5)	5.1	2.3 (10.2)	183 (84)	nd	nd	nd
7	NB 73%	AB 3.7%	AB 5.3%	39	426	702	1.65	1032	29.1	2.4 (10.7)	3.5	1.5 (6.7)	194 (90)	300+	2.9 (12.9)	4.6
8	DCPD 34%	AB 2.3%	AB 3.6%	35	470	801	1.7	1242	28.9	2.9 (12.9)	3.9	nd	181 (83)	nd	nd	nd
9	DCPD 38%	AB 3.4%	AB 5.1%	45	479	824	1.72	1272	30.6	3.7 (16.5)	4.9	nd	187 (86)	nd	nd	nd
10	NB 67%	MTHF 2.5%	MTHF 5.2%	52	483	791	1.64	1157	28.6	2.8 (12.4)	18	2.1 (9.3)	207 (97)	70+	nd	nd
11	NB 74%	MTHF 4.6%	MTHF 9.0%	62	506	799	1.58	1161	28.9	3.3 (14.7)	6.6	3.9 (17)	210 (99)	70+	nd	nd
12	NB 60%	S 2.3%	S 3.2%	35	553	940	1.70	1399	28.9	no tack	>30	no tack	no tack	nd	nd	>30
13	DCPD 40%	S 5.0%	S 6.4%	46	594	1001	1.69	1483	26.3	no tack	>30	no tack	no tack	nd	nd	>30
14	NB 60%	S 0.8%	S 1.1%	45	600	1062	1.77	1604	29.5	no tack	>30	no tack	no tack	nd	nd	>30
15	NB 56%	S 1.1%	S 1.6%	35	605	1029	1.70	1538	28.8	no tack	>30	no tack	no tack	nd	nd	>30
16	DCPD 38%	AB 3.8%	AB 5.7%	46	708	1205	1.70	1821	27.8	0.4 (1.8)	>30	nd	178	nd	nd	nd
17	DCPD 37%	AB 3.2%	AB 4.9%	54	771	1275	1.65	1916	24.5	0.3 (1.3)	>30	nd	179	nd	nd	nd
A	NB 69%	NA 0.0%	NA 0.0%	43	376	702	1.87	1131	nd	1.6 (7.1)	>30	1.7 (7.8)	195 (91)	nd	nd	nd

表 2 (续)

Ex #	增粘树脂						粘合剂									
	环共聚单体的 mol%	芳族共聚单体的 mol%	芳族共聚单体的 wt%	T _g °C	M _n	M _w	M _w /M _n	M _z	Saybolt 色值	180° 剥离 lb./in. (N/25.4 mm)	滚球粘性 cm	环折粘性 lb./in. (N/25.4 mm)	SAFT 的 (°C)	粘固力 (hrs)	老化剥离 lb./in. (N/25.4 mm) ^a	滚球粘性 cm ^a
B	NB 56%	NA	0.0%	48	381	726	1.91	1,159	25.0	2.5 (11.1)	30	0.65 (2.9)	198 (92)	nd	nd	nd
C	NB 56%	NA	0.0%	46	392	721	1.84	1,118	25.2	1.5 (6.7)	>30	0.98 (4.4)	199 (93)	nd	nd	nd
D	NB 71%	NA	0.0%	55	419	712	1.70	1,098	nd	2.4 (10.7)	>30	0.5 (2.2)	200 (93)	nd	nd	nd
E	NB 61%	NA	0.0%	36	442	733	1.66	1,072	nd	1.57 (7.0)	30	0.55 (2.4)	195 (91)	nd	nd	nd
F	DCPD 41%	NA	0.0%	60	456	971	2.13	2,966	nd	3.0 (13.3)	>30	1 (4.4)	190 (88)	nd	nd	nd
G	NB 64%	NA	0.0%	41	470	765	1.63	1,118	nd	0.82 (3.6)	>30	0.35 (1.55)	205 (96)	nd	nd	nd
H	NB 59%	NA	0.0%	24	487	887	1.82	2,798	nd	0.75 (3.3)	>30	0	157 (69)	nd	nd	nd
I	DCPD 42%	NA	0.0%	61	499	1,038	2.08	2,823	nd	2.2 (9.8)	>20	1.38 (6.2)	194 (90)	nd	nd	nd

nd=无数据; NA = 不能涂布

a 在 70 °C 下老化三周

对于测量色值的 17 个实施例中的 15 个, 未处理树脂的 Saybolt 色值为 15 或更大。Saybolt 色值 15 等于 gardner 色值约 3。在实施例 1、3、4 和 7-15 中的 20 或更大的 Saybolt 色值比约 1.5 的 Gardner 色值更好。实施例 1、3、4 和 7-14 中的 25 或更大的 Saybolt 色值超过 Gardner 色值刻度的通常有效极限, 并认为满足工业上所需的标准“近水白色”。实施例 2 和 5 具有特别高的色值。更高的色值可能是由于催化剂残余物所致(因为这些样品中观察到低收率), 或因在高温真空汽提过程期间暴露于空气中造成的。

表 2 中的实施例 1-17 给出基于 100 份 Vector 4111、100 份本发明的增粘剂树脂、20 份 Flexon 766 和 1 份 Irganox™ 1010 的粘合剂组合物。比较粘合剂实施例 A-I 通过用类似的无含芳环基团的基团作为三元单体的环共聚物配制。

如表 2 所示, 实施例 1-11、16 和 17 都给出在 180°剥离、环折粘性、滚球粘性、SAFT 和粘固力的一种或多种测试粘合性能属性中可测量的粘合剂性能。

本发明的树脂证明与在类似的粘合剂共混物中的非芳族类似物相比其改进的综合粘合剂性能。实施例 1-4 和比较例 A-C 具有 M_n 值约 300-400, 并含有可比摩尔含量的丙烯和环单体。然而, 实施例 1-4 的 180°剥离为 2.7 至 3.4 lb/in (10.3 至 15.2 N/25.4 mm), 滚球粘性为 2.7 至 4.0 cm, 而比较例 A-C 的 180°剥离为 1.5 至 2.5 lb/in (6.7 至 11.2 N/25.4 mm), 滚球粘性大于 30 cm。

实施例 5-11 和比较例 D-I 具有 M_n 值约 400-500, 并含有可比摩尔含量的丙烯和环单体。然而, 实施例 5-11 的 180°剥离为 2.4 至 3.7 lb/in (10.7 至 16.5 N/25.4 mm), 滚球粘性为 3.1 至 18 cm, 而比较例 D-I 的 180°剥离为 1.6 至 3.0 lb/in (7.1 至 13.4 N/25.4 mm), 滚球粘性为 20 至大于 30 cm。

据信实施例 12-15 的粘合剂组合物存在妨碍其粘合性能的某些污染物的缺点。实施例 12-15 的粘合剂共混物可观察到浑浊, 与较低 M_n 的实施例 1-11 和较高 M_n 的实施例 16 和 17 的透明粘合剂混合物相反(这些实施例还显示可测量的粘性)。此外, 与其它实施例相反, 实施例 12-15 的粘合剂

共混物在很多粘合剂性能测试中使用的钢板基材上留下残余物。实施例 12-15 的低性能可能原因包括在增粘剂聚合期间的一定量不希望的苯乙烯单体现场均聚。

实施例 18-19 和比较例 J-K

在下面的实施例 18-19 和比较例 J-K 中，按照如下配方制备热熔粘合剂（HMA）。

组分	重量百分比
Escorene™ UL 7720	38.5
环共聚物增粘剂	25
Escorez™ 1310LC	18.7
Paraflint™ H-1	17.3
Irganox™ 1076	0.5
总 HMA	100

Escorene™ UL 7720 (又称为 XW 8.36™)为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)，该共聚物包括约 28 wt % 的乙酸乙烯酯并具有熔体指数约 150 dg/min (按照 ASTM D-1238, 条件 E 测量)和密度约 0.934 g/cc (按照 ASTM D 1505 测量)，购自 Exxon Chemical Company, Houston, Texas。在这些 HMA 共混物中使用的环共聚物增粘剂的组合物在表 3, 实施例 18 和 19 中详细给出。Escorez™ 1310LC 为 M_n 约 1450、 M_w/M_n 约 2.1 和 DSC T_g 约 45 °C 的脂族烃树脂，购自 Exxon Chemical Company, Houston, Texas。Paraflint™ H-1 (合成链烷烃 Fischer-Tropsch 蜡，购自 Moore & Munger Marketing, Inc., Sheldon, Connecticut) 为蜡，购自 Unocal Corp., Los Angeles, California. Irganox™ 1076 为氧化抑制剂和热稳定剂，购自 Ciba-Geigy Corp., Ardsley, New York。该配料在通常温度 150 °C 下制备。一旦该组分熔化为静止状态时，使用手持搅拌器将其混合。目测观察到已获得均匀共混物后连续搅拌 10 分钟。

将各 HMA 配料叠铺形成适合粘合的薄膜。在烘箱中将该 HMA 加热至 150 ℃，然后用 8 个通路的涂布器叠铺在硅衬里防粘纸上，获得具有通常厚度约 0.005''(0.127 mm)的薄膜。用该 HMA 薄膜粘合聚乙烯流延膜 (Escorene™ LD-117, 流延膜, 10 mil [0.127 mm]厚度)。密封剂在 Theller Impulse Heat Sealer 在 300°F (150 ℃) 下制备。将粘合剂用约 40 psi (276 kPa)的压力夹持于聚乙烯薄膜之间, 保压时间为 2 秒。为进行 T-剥离试验, 从聚乙烯薄膜与 HMA 的粘合夹层中切出 1 英寸(2.54 cm)宽的条。将测试片在评估粘合强度前老化最少 24 小时。T-剥离试验在具有 2 英寸/min (51 mm/min)延伸速率的 Tinius Olsen 测试架上在 23 ℃和 50 % 相对湿度的控制条件下进行。在粘合剂显示仅滑动/粘连失败下, T-剥离强度取在外力/形变图上的峰的平均值。当样品显示光滑剥离的证据时, T-剥离强度取光滑剥离区域的平均值。当相同样品显示光滑和滑动/粘连剥离时, 记录光滑剥离的平均值。对于各 HMA 配料, 试验 3 次粘合并将结果平均。用 1 英寸×1 英寸 (25.4 cm×25.4 cm) 粘合区域和荷载 500 g 对牛皮纸或聚乙烯测定剪切粘合失败温度。

表 3
树脂特性和热熔粘合剂的性能

实例 序号	增粘树脂							粘合剂						
	环共聚 单体 mol%	环共聚 单体的 mol%	芳族共 聚单体的 mol%	芳族共 聚单体的 重量 %	T _g °C	M _n	M _w /M _n	M _z	共混物 熔点 °C	对 PE 的 T ₅₀ 剥离 (N/25.4 mm)	凝固时间 (sec.)	SAFT, °F (°C)	共混物粘度 cps @ 350°F (Pa·s @ 177°C)	
18	DCPD	38%	AB	3.4%	5.1%	45	824	1.72	1272	125	0.3 (1.35)	<1	174 (79)	1570 (1.570)
19	NB	74%	AB	4.3%	6.1%	43	670	1.55	954	142	0.3 (1.35)	<1	167(75)	1040(1.040)
J	DCPD	38%	NA	0.0%	0.0%	71	1231	1.88	2035	173	0.2 (0.9)	<1	176 (80)	1865 (1.865)
K	NB	71%	NA	0.0%	0.0%	55	712	1.7	1098	152	0.2 (0.9)	<1	168 (76)	1145 (1.145)

实施例 18 和 19 描述基于 38.5 wt % Escorene™ 7720、25 wt % 的本发明增粘剂树脂、18.7 wt % Escorez™ 1310LC、17.3 wt % Paraflint™ H-1 和 0.5 wt % 的 Irganox™ 1076。比较例 J 和 K 按如实施例 16 和 17 的方式配制，不同的是将本发明的增粘剂用等重量百分比的无含芳环基团作为三元单体的类似环共聚物树脂取代。实施例 18 和 19（本发明增粘剂与常规增粘剂的共混物）分别显示与比较例 J 和 K 的其非芳族类似物可比的 T-剥离和 SAFT 性能。然而，实施例 18 和 19 给出较低的值，即对共混物粘度和浊点的改进性能。如此证明本发明含芳族基团的新增粘树脂相对于类似的无芳环基团的环共聚物树脂，提供改进的综合性能。

表 4 给出实施例 20-41 的树脂特性数据。

表 4
树脂特性

Ex. #	环共聚单体	环共聚单体的 mol%	芳族共聚单体	芳族共聚单体的 mol%	芳族共聚单体的量 %	Tg °C	M _w	M _n	M _w /M _n	M _z
20	DCPD	38%	AB	4.0%	6.0%	52	878	535	1.64	1317
21	DCPD	39%	AB	0.8%	1.2%	63	1049	633	1.66	1603
22	DCPD	37%	AB	0.8%	1.2%	65	1852	1069	1.73	2917
23	DCPD	33%	S	12.0%	15.8%	17	457	289	1.58	666
24	DCPD	37%	S	6.2%	8.1%	33	633	391	1.62	941
25	DCPD	37%	S	9.0%	11.6%	32	726	431	1.68	1059
26	DCPD	37%	S	1.2%	1.6%	63	1625	883	1.84	2561
27	DCPD	39%	S	1.2%	1.6%	63	1637	893	1.83	2587
28	NB	65%	AB	5.0%	7.4%	30	690	441	1.56	985
29	NB	57%	S	11.3%	14.9%	3	442	288	1.53	627
30	NB	60%	S	8.1%	10.8%	14	500	317	1.58	722
31	NB	68%	S	4.5%	5.8%	26	585	370	1.58	836
32	NB	63%	S	4.2%	5.6%	24	596	379	1.57	852
33	NB	58%	S	0.9%	1.3%	32	1067	575	1.86	1622
34	NB	41%	S	2.4%	3.8%	13	1087	582	1.87	1749
35	NB	40%	S	2.4%	3.9%	22	1123	674	1.67	1673
36	NB	40%	S	1.1%	1.8%	37	2662	1180	2.26	13794
37	NB	40%	S	1.2%	2.0%	37	2689	1257	2.14	12585
38	NB	40%	S	12.0%	17.8%	35	2712	1265	1.24	7663
39	NB	30%	S	4.0%	6.9%	20	3303	1651	2.00	5620
40	NB	24%	S	0.3%	0.6%	20	10611	3656	2.90	20929
41	NB	25%	S	0.5%	0.9%	55	31108	6756	4.60	64851

所有上述参考文献，包括测试方法和以前的文献这里作为参考全部引入。由前面的描述显而易见，制备的物质和其后面的步骤涉及宽范围发明的特定优选实施方案。例如，包括 α -烯烃、环烯烃和含芳环基团单体的更高分子量树脂具有低色值和作为用于很多领域的聚合物的一般用途，同时这种共聚物的低 M_n 高 T_g 变化形式特别适合用作增粘粘合剂。本发明的粘合剂组合物包括使用本发明的两种或多种增粘树脂的共混物或本发明的一种或多种增粘树脂与常规增粘剂的共混物。由前面的一般性描述和具体的实施方案显而易见，尽管已说明和描述了本发明的形式，但可在不离开本发明的精神和范围的条件下进行改进。因此，本发明不受这些形式的限制。