

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J123/00

C09J201/00 C09J109/06

C09J153/02 C09J125/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802073.4

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104480C

[22] 申请日 1998.1.21 [21] 申请号 98802073.4

[30] 优先权

[32] 1997. 1.30 [33] JP [31] 17110/1997

[86] 国际申请 PCT/JP98/00211 1998.1.21

[87] 国际公布 WO98/33861 日 1998.8.6

[85] 进入国家阶段日期 1999.7.27

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都千代田区

[72] 发明人 森园贤一 冈田圭司 时田卓

[56] 参考文献

JP1-144483A 1989.06.06

JP4-255779A 1992.09.10

JP63-213586A 1988.09.06

US5244996A 1993.09.14

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 热熔粘合剂组合物

[57] 摘要

一种热熔粘合剂组合物，包含 100 重量份增粘剂(B)，和 1—900 重量份 α -烯炔/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。 第二种热熔粘合剂组合物，包含 100 重量份原料聚合物(A)，1—900 重量份增粘剂(B)，和 1—1,000 重量份 α -烯炔/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。 第三种热熔粘合剂组合物，包含 100 重量份组份(A)，10—300 重量份组份(B)，10—400 重量份组份(C)。 组分(A)较好的是至少一种选自聚烯炔(a—1)、含极性基团的聚合物(a—2)和芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a—3)的聚合物。 这些热熔粘合剂组合物具有优良的粘合强度，可用作苯乙烯树脂的粘合剂。

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

1. 一种热熔粘合剂组合物，它包含：

100 重量份增粘剂(B)，和

- 5 1-900 重量份乙烯/ α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)，在所述无规共聚物(C)中， α -烯烃具有 3-20 个碳原子，源自乙烯的结构单元和源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的结构单元的摩尔比(乙烯/ α -烯烃)在 100/0 至 40/60 的范围。

2. 如权利要求 1 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于所述热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份原料聚合物(A)，所述原料聚合物(A)是至少一种选自聚烯烃(a-1)、含极性基团的聚合物(a-2)和芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)的聚合物，

1-900 重量份增粘剂(B)，和

- 15 1-1,000 重量份乙烯/ α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。

3. 如权利要求 2 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于所述热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份原料聚合物(A)，

10-300 重量份增粘剂(B)，和

- 20 10-400 重量份乙烯/ α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。

4. 如权利要求 2 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于，所述原料聚合物(A)是芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)。

5. 如权利要求 1 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于，所述共聚物(C)含有 1-80% 摩尔的源自芳族乙烯基化合物的结构单元。

- 25 6. 如权利要求 1 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于，所述组合物还包含对每 100 重量份增粘剂(B)而言 1-100 重量份的特性粘度(η)为 0.01-0.6 dl/g 的低分子量聚烯烃(D)。

7. 如权利要求 2 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于，所述组合物还包含对每 100 重量份原料聚合物(A)而言 1-100 重量份的特性粘度(η)为 0.01-0.6
30 dl/g 的低分子量聚烯烃(D)。

8. 如权利要求 1 所述的热熔粘合剂组合物，其特征在于在所述无规共聚物(C)中，源自乙烯的结构单元和源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的结构单元的摩尔比(乙烯/ α -烯烃)在 100/0 至 60/40 的范围。

热熔粘合剂组合物

5 本发明涉及一种热熔粘合剂组合物。更具体而言，本发明涉及具有优良的粘合强度，可以用作苯乙烯树脂的粘合剂的热熔粘合剂组合物。

众所周知，包含聚合物基体，如聚烯烃、聚酰胺、聚酯、乙酸乙烯酯共聚物、纤维素衍生物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基醚或聚氨酯，以及加入该基体的增粘剂的粘合剂组合物在施用到诸如标签、牛皮纸带或布料带并加热时，才具有粘合作
10 合作用。

近年来，热熔粘合剂的应用领域在迅速扩大，因为热熔粘合剂在涂布速度、安全性、工作环境和节能方面优于普通的含溶剂粘合剂。常规使用的热熔粘合剂包含 EVA 的原料聚合物或加入原料聚合物中的苯乙烯/共轭二烯嵌段共聚物、增粘剂和低分子量聚烯烃。近年来，对粘合剂性能的要求不断提高，要求粘合剂能
15 对各种材料都具有高的粘合强度。

具体而言，例如，基于苯乙烯/共轭二烯嵌段共聚物的粘合剂，为提高其耐热性，可提高苯乙烯含量。然而，制成的粘合剂的粘合强度不够，而且难以在耐热性和粘合性能之间实现要求的综合平衡。

从上述现有技术状况入手，完成了本发明。本发明的目的是提供一种具有优
20 良的粘合强度的热熔粘合剂。

本发明的第一种热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份增粘剂(B)，和

1-900 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)。

本发明的第二种热熔粘合剂组合物包含：

25 100 重量份原料聚合物(A)，

1-900 重量份增粘剂(B)，和

1-1000 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)。

本发明的第三种热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份原料聚合物(A)，

30 10-300 重量份增粘剂(B)，和 10-400 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)。

本发明中，原料聚合物(A)例如是至少一种选自聚烯烃(a-1)、含极性基团的

聚合物(a-2)和芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)的聚合物。其中,优选芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)。

本发明中, α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)宜为乙烯/芳族乙烯基无规共聚物,(C)较好的含有1-80%(摩尔)的源自芳族乙烯基化合物的结构单元。

5 本发明的第二和第三种热熔粘合剂组合物除了包含原料聚合物(A)、增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)外,可以包含对每100重量份原料聚合物(A)而言的1-100重量份的低分子量聚烯烃(D)。

10 本发明的第一种热熔粘合剂组合物除了包含增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)外,可以包含特性粘度(η)为0.01-0.60 dl/g的低分子量聚烯烃(D),其量为对每100重量份增粘剂(B)而言为1-100重量份。

下面详细描述本发明的热熔粘合剂组合物。

本发明第一种热熔粘合剂组合物包含增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C),以及任选的低分子量聚烯烃(D)。

15 本发明的第二和第三种热熔粘合剂组合物包含原料聚合物(A)、增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C),以及任选的低分子量聚烯烃(D)。

首先描述用于本发明的上述组分(A)、(B)、(C)和(D)。

原料聚合物(A)

20 不具体限制根据本发明需要所加入的原料聚合物(A),只要它是在普通的热熔粘合剂中普遍使用的聚合物。合适的原料聚合物(A)的例子包括聚烯烃(a-1)、含极性基团的聚合物(a-2)和芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)。

聚烯烃(a-1)

(a-1)的例子包括:

25 聚乙烯(HDPE、LDPE、LLDPE等);
聚丙烯(无规聚丙烯、间规聚丙烯等);和
乙烯/丙烯共聚物。

含极性基团的聚合物(a-2)

(a-2)的例子包括:

30 (1)乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA);
(2)改性EVA聚合物,如皂化EVA和接枝改性EVA;
(3)乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物,如乙烯/(甲基)丙烯酸乙酯(EEA);
(4)通过部分中和乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物获得的离聚物树脂,如可从Mitsui

Du Pont Polychemical 购得的商品名为 Himilan 的聚合物;

(5) 乙烯/丙烯/(甲基)丙烯酸三元共聚物;

(6) 聚酰胺: 通过二元酸与二胺反应获得的产物, 例如, 为脂肪酸二聚物的二聚酸(如豆油、桐油或妥尔油)与烷基二胺(如乙二胺或二亚乙基三胺)反应获得的那些产物和尼龙(如尼龙-12), 例子包括商品名为 Diamid(Daicel Chemical Industries, Ltd.)、Platilon(Toagosei Chemical Industries Co. Ltd.)和 Amilan(Toray Industries, Inc.)的聚合物商品;

(7) 聚酯, 例如商品名为 Ester resin 200 或 300(Toyobo Co., Ltd.)和 Vitel 200 或 300(Goodyear Tire & Rubber Co., Ltd.)的那些产品; 和

(8) 乙酸乙烯酯共聚物(如乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙酸乙烯酯/邻苯二甲酸酐共聚物和乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物)、纤维素衍生物聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、聚乙烯基醚聚合物、聚氨酯聚合物和热固性树脂聚合物。

芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)

芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物(a-3)是芳族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的共聚物或其氢化产物。其例子包括苯乙烯/丁二烯无规共聚物、苯乙烯/异戊二烯无规共聚物、丁二烯/聚苯乙烯嵌段共聚物、聚苯乙烯/聚异戊二烯嵌段共聚物、聚苯乙烯/聚异戊二烯/聚苯乙烯三嵌段共聚物、聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯三嵌段共聚物、聚(α -甲基苯乙烯)/聚丁二烯/聚(α -甲基苯乙烯)三嵌段共聚物以及它们的氢化产物。未氢化和氢化的这些聚合物都可购得。例如, 可以商品名 Cariflex TR-1101、TR-1107 和 TR-4113(Shell Int. Chem. Co., Ltd.)、Kraton G-6500、G-1650、G-1652 和 G-1657(shell Chem. Co., Ltd.)和 Solprene 和氢化的 Solprene(Philips Petroleum Co., Ltd.)购得的产品。

本发明中, 上述原料聚合物可以单独使用或组合使用。上述原料聚合物中, 优选芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物和它们的氢化产物。尤其优选芳族乙烯基化合物/共轭二烯共聚物。

增粘剂(B)

本发明中, 加入增粘剂(B)以调节原料聚合物(A)的熔体粘度和改善其热粘性和润湿性能。不具体限制增粘剂(B), 只要它在与原料聚合物(A)混合并加热时能改善原料聚合物(A)的热粘性和润湿性能。

合适增粘剂(B)的例子有, 脂环族加氢增粘剂、松香(未改性或改性的松香以及它们的酯化产物)、脂族石油树脂、脂环族石油树脂、芳族石油树脂、基于脂族

当源自乙烯的结构单元与源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃结构的单元的摩尔比值在上述范围时, 可确保优良的粘合剂性能。

在 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的共聚反应中, 可以使用另一种单体, 例如非共轭二烯。合适的非共轭二烯的例子包括 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、
5 4-甲基-1,5-庚二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,5-降冰片二烯、1,6-环辛二烯、2-亚乙基-2,5-降冰片二烯、2-异丙烯基-2,5-降冰片二烯、二聚环戊二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、三聚环戊二烯和二氢二环戊二烯基氧乙烯, 还有带不饱和羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸的酯。这些可以单独使用或组合使用。

10 较好的上述 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的特性粘度(η), 在 135 °C 蔡烷中测定为 0.01-10 dl/g。当特性粘度(η)在 0.01-0.6 dl/g 范围时, 制成的热熔粘合剂具有满意的性能。当特性粘度(η)大于 0.6 dl/g, 但不大于 10 dl/g 时, 改善了操作性(熔体粘度、预防拉丝), 有利于加入低分子量聚合物时的加工处理。

15 用于本发明的 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物中, 从粘合强度和热熔时的操作方便考虑, 构成链结构的结构单元比值宜为源自芳族乙烯基化合物的结构单元的 1 % 或更少, 尤其是 0.1 % 或更少, 链结构中至少两个源自芳族乙烯基化合物的结构单元顺序排列。其中至少两个源自芳族乙烯基化合物的结构单元顺序排列的链结构的含量可由 ^{13}C -NMR 测定。

20 当 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物是乙烯/芳族乙烯基化合物无规共聚物时, 由 ^{13}C -NMR 光谱和下面公式计算的 B 值较好的在 0.80-2.00 范围, 0.85-1.50 为佳, 0.95-1.45 更好, 最好在 1.00-1.40 范围。

$$B \text{ 值} = (P_{SE}) / (2 - (P_E) - (P_S))$$

25 其中, (P_E)代表在乙烯/芳族乙烯基化合物无规共聚物中源自乙烯的结构单元(乙烯单元)按摩尔分数计的含量, (P_S)代表在乙烯/芳族乙烯基化合物无规共聚物中源自芳族乙烯基化合物的结构单元(芳族乙烯基化合物单元)按摩尔分数计的含量, (P_{SE})代表芳族乙烯基化合物单元/乙烯单元链的数量与乙烯/芳族乙烯基化合物无规共聚物中双链(dyad chain)总数的比值。

30 由上面公式计算的 B 值是表明乙烯单元和芳族乙烯基化合物单元在共聚物中分布状况的指数。可以参照 J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))和 J. Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))的报道测定 B 值。上述 B 值越大, 乙烯单元或芳族乙烯基化合物单元的嵌段链段越短, 从而表明乙烯单元和芳族乙烯基化合

物单元的分布均匀。另一方面，B 值越小于 1.00，乙烯/芳族乙烯基化合物无规共聚物的分布越不均匀，从而表明嵌段链段变长。

下面描述制备 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的方法。

5 用于本发明的 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物制备，可通过如在茂金属催化剂(a)存在下共聚乙烯和芳族乙烯基化合物与任选的 3-20 个碳原子的 α -烯烃进行。

任何通常用作单点催化剂和类似的茂金属催化剂的茂金属催化剂都可用作上述茂金属催化剂(a)，而没有任何限制。具体而言，宜使用由过渡金属的茂金属化合物(过渡金属化合物)(b)、有机铝氧化合物(c)和/或电离化离子化合物(d)构成的
10 的催化剂。

合适的茂金属化合物(b)的例子包括选自周期表(长表)第 IV 族元素(如 IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature 的修改版(1989)中 1-18 组所指明的)的过渡金属的茂金属化合物，具体而言，是由下面通式表示的茂金属化合物：



15 其中，M 代表选自周期表第 IV 族元素的过渡金属，例如，锆、钛或钪，x 是过渡金属的价数。

通式(1)中，L 代表与过渡金属配位的配位体。其中，至少一个配位体 L 有环戊二烯骨架。有环戊二烯骨架的配位体可以有取代基。

合适的有环戊二烯骨架的配位体例子包括环戊二烯基；烷基或环烷基取代的
20 环戊二烯基，如甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正丙基或异丙基环戊二烯基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基环戊二烯基、己基环戊二烯基、辛基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、甲基己基环戊二烯基、甲基苄基环戊二烯基、乙基丁基环戊二烯基、乙基己基环戊二
25 烯基和甲基环己基环戊二烯基；茛基、4,5,6,7-四氢茛基和苈基。

这些基团可以被卤原子、三烷基甲硅烷基以及其它基团取代。

这些基团中，优选烷基取代的环戊二烯基。

当通式(1)的茂金属化合物(b)有至少两个有环戊二烯基骨架的基团作为配位体 L 时，两个有环戊二烯基骨架的基团可以通过亚烷基(如亚乙基或亚丙基)、取代的亚烷基(如异亚丙基或二苯基亚甲基)、亚甲硅烷基或取代的亚甲硅烷基(如二
30 甲基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基或甲基苯基亚甲硅烷基)相互连接。

除有环戊二烯基骨架配位体外的其它 L 的例子包括 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、通式 $-\text{SO}_3\text{R}^1$ 的含磺酸基团(其中 R^1 代表烷基、被卤原子取代的烷基、芳基或被卤原子或烷基取代的芳基)、卤原子和氢原子。

有 1-12 个碳原子的合适烃基的例子包括烷基、环烷基、芳基和芳烷基。具体而言, 合适烃基的例子有:

烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基或十二烷基;

环烷基, 如环戊基、环己基;

芳基, 如苯基、甲苯基; 和

10 芳烷基, 如苄基或 2-甲基-2-苯基丙基(neophyl)。

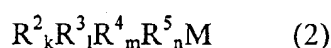
合适的烷氧基例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基和辛氧基。

合适芳氧基的例子包括苯氧基。

15 合适的通式 $-\text{SO}_3\text{R}^1$ 的含磺酸基团例子包括甲烷磺酸根(methanesulfonate)、对甲苯磺酸根、三氟甲烷磺酸根和对氯苯磺酸根。

合适的卤原子例子包括氟、氯、溴和碘。

当过渡金属价数如为 4 时, 通式(1)的茂金属化合物(b)具体可以由通式(2)表示:



20 其中, M 代表过渡金属, 较好的是如通式(1)中的锆或钛; R^2 代表有环戊二烯基骨架的基团(配位体); R^3 、 R^4 和 R^5 彼此可以相同或不同, 可以是有环戊二烯基骨架的基团, 或通式(1)中采用的除有环戊二烯基骨架的配位体之外的其它 L; k 是 1 或更大的整数, 并满足 $k + l + m + n = 4$ 的关系。

本发明中, 茂金属化合物(b)可由通式(3)表示:



其中:

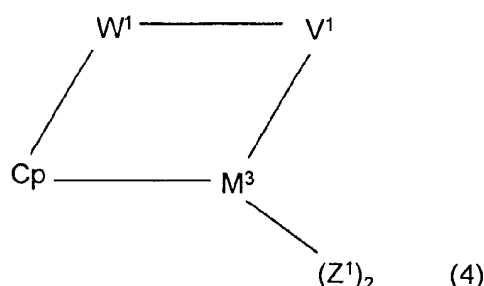
M^2 代表周期表第 IV 族或镧系金属;

L^1 代表非定域 π -键基团的衍生物, 使金属 M^2 的活性点有约束的几何形状;

和

30 各 Z^1 彼此可以相同或不同, 各自代表了氢原子、卤原子或任何烃基、多达 20 个碳原子的甲硅烷基和甲锆烷基、硅原子和锆原子。

上面通式(3)的茂金属化合物(b)中, 优选使用由下面通式(4)表示的茂金属化合物:



上式(4)中, M^3 代表钛、锆或铪, Z^1 按上面定义。

5 Cp 代表未取代或取代的环戊二烯基或其衍生物, 它是以与 M^3 的 η^5 键合形式的 π 键合。

· W^1 代表氧、硫、硼、周期表第 14 族元素或含任何这些元素的基团。

V^1 代表含氮、磷、氧或硫的配位体。

W^1 和 V^1 可以形成稠环, Cp 和 W^1 可以形成稠环。

10 由通式(4)中 Cp 表示的基团的较好例子包括环戊二烯基、茚基、芴基以及它们的饱和衍生物。这些形成了与金属原子(M^3)配位的环。环戊二烯基上的每个碳原子都可以被相同或不同的基团取代或不被这些基团取代, 这些基团选自烷基、其中一个或多个氢原子被卤原子取代的取代烷基、烷基取代的准金属基团(准金属选自周期表第 14 族的元素)或卤素基团。两个或多个这样的取代基结合可以形成稠环体系。优选的能取代环戊二烯基上至少一个氢原子的未被取代或被取代的烷基各自有 1-20 个碳原子, 这样的烷基包括直链或支链烷基、环烷基、烷基取代的环烷基、芳基和烷基取代的芳基。较好的有机准金属基团的例子包括单、二和三取代的第 14 族元素的有机准金属基团。烷基各自含有 1-20 个碳原子。较好的有机准金属基团的具体例子包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、乙基二甲基甲硅烷基、甲基二乙基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三苯基甲锆烷基和三甲基甲锆烷基。

通式(4)中 Z^1 各自代表如氢化物、卤素、烷基、甲硅烷基、甲锆烷基、芳基、酰胺、芳氧基、烷氧基、磷化物、硫化物、酰基、拟卤化物(如氰化物或叠氮化物)、乙酰丙酮化物或它们的混合物, 各 Z^1 彼此可以相同或不同。

25 由通式(4)表示的化合物的例子有:

二氯化(二甲基(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛; 二氯化((叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙烷二基)合钛[(((t-butylamido)(tetramethyl-

η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl)titanium dichloride].

从聚合活性和模制品的透明度、刚性、耐热性和抗冲击性考虑,各种茂金属化合物(b)中,尤其优选通式(3)表示的茂金属化合物。上述茂金属化合物(b)可以单独使用或组合使用。

5 用于本发明的茂金属化合物(b)各自可以在使用前用烃或卤代烃稀释。

下面将描述形成茂金属催化剂(a)中使用的有机铝氧化合物(c)和电离化离子化合物(d)。

本发明中使用的有机铝氧化合物(c)可以是常用的铝氧烷(c)或日本专利公开公报 2(1990)-78687 的实施例中提出的不溶于苯的有机铝氧化合物(c)。

10 例如,可通过下列方法制备铝氧烷(c),并且一般以烃溶剂的溶液回收:

方法(1):将如三烷基铝的有机铝化合物加入芳烃溶剂中反应,溶剂中悬浮有含吸附水的化合物或含结晶水的盐,如氯化镁水合物、硫酸铜水合物、硫酸铝水合物、硫酸镍水合物或氯化铈(I)水合物,产物以芳烃溶剂的溶液回收;

方法(2):将水(液态水、冰或水蒸汽)直接作用于在诸如苯、甲苯、乙醚或四
15 氢呋喃溶剂中的有机铝,如三烷基铝,产物以芳基溶剂的溶液回收;和

方法(3):使诸如氧化二甲基锡或氧化二丁基锡的有机锡氧化物与有机铝化合物,如三烷基铝在诸如癸烷、苯或甲苯的烃溶剂中反应。

合适的电离化离子化合物(d)的例子包括路易斯酸、离子化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物。来自其它国家的 PCT 专利申请的公开日文译文, 1(1989)-
20 501950 和 1(1989)-502036、日本专利公开公报 3(1991)-179005、3(1991)-179006、3(1991)-207703 和 3(1991)-207704 以及美国专利 5,321,106 中描述这些电离化离子化合物(d)。

用作电离化离子化合物(d)的路易斯酸是,例如由通式 BR_3 (R 可以彼此相同或不同,代表氟原子或被氟原子、甲基、三氟甲基等取代或未取代的苯基)表示的任
25 何化合物。合适路易斯酸的例子包括三氟硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼和三(五氟苯基)硼。

用作电离化离子化合物(d)的离子化合物是阳离子化合物(阳离子)和阴离子化合物(阴离子)构成的盐。阴离子化合物与上述茂金属化合物(b)反应,从而阳离子化茂金属化合物(b),形成离子对,使阴离子化合物起到稳定过渡金属阳离子类
30 的作用。合适的阴离子例子包括有机硼化合物阴离子、有机砷化合物阴离子和有机铝化合物阴离子。其中,优选能稳定过渡金属阳离子的相对较大的阴离子。合适阳离子的例子包括金属阳离子、有机金属阳离子、碳鎓离子、氟阳离子、氧鎓

离子、硫鎓离子、磷鎓离子和铵离子。具体而言，合适的阳离子包括三苯基碳鎓离子、三丁基铵离子、N,N-二甲基铵离子和二茂铁鎓离子。

上述化合物中，优选含硼化合物的离子化合物作为阴离子化合物，它们包括例如三烷基取代的铵盐、N,N-二烷基苯胺盐、二烷基铵盐和三芳基磷鎓盐。

- 5 上述三烷基取代的铵盐的例子包括四(苯基)硼化三乙铵、四(苯基)硼化三丙铵、四(苯基)硼化三正丁铵、四(对甲苯基)硼化三甲铵。

上述N,N-二烷基苯胺盐的例子包括四(苯基)硼化N,N-二甲基苯胺。

上述二烷基铵盐的例子包括四(五氟苯基)硼化二正丙铵和四(苯基)硼化二环己铵。

- 10 上述三芳基磷鎓盐的例子包括四(苯基)硼化三苯基磷鎓、四(苯基)硼化三(甲基苯基)磷鎓、和四(苯基)硼化三(二甲基苯基)磷鎓。

可作为上述离子化合物的还有四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺、四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓等。

用作电离化离子化合物(d)的硼烷化合物的例子包括：

- 15 癸硼烷(14)；
阴离子盐，如九硼酸二(三正丁铵)和十硼酸二(三正丁铵)；和
金属硼烷阴离子盐，如二(十二氢十二硼酸)三(正丁基)铵钴酸盐(III)和二(十二氢十二硼酸)三(正丁基)镍酸盐(III)。

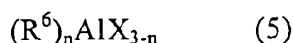
用作电离化离子化合物(d)的碳硼烷化合物的例子包括：

- 20 阴离子盐，如4-碳壬硼烷(14)(4-carbanonaborane)和1,3-二碳壬硼烷(13)；和
金属碳硼烷阴离子盐，如二(九氢-1,3-二碳九硼酸)三(正丁基)铵钴酸盐(III)和二(十一氢-7,8-二碳十一硼酸)三(正丁基)铵铁酸盐(III)。

上面的电离化离子化合物(d)可以组合使用。

- 25 本发明中使用的茂金属催化剂(a)除了上面的组分外，根据需要还可以含有下面的有机铝化合物(e)。

根据需要使用的有机铝化合物(e)是，如由下面通式表示的有机铝化合物：



通式(5)中， R^6 代表有1-15个碳原子，较好为1-4个碳原子的烃基；X代表卤原子或氢原子；n为1-3。

- 30 各自有1-15个碳原子的烃基的合适例子包括烷基、环烷基和芳基。具体而言，可采用如甲基、乙基、正丙基、异丙基或异丁基。

合适的有机铝化合物的例子包括:

三烷基铝, 如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝和三仲丁基铝;

烯基铝, 如异丙烯基铝, 可由下式表示:



其中, x 、 y 和 z 为正数, z 和 x 满足 $z \geq 2x$ 的关系;

二烷基铝卤化物, 如氯化二甲基铝和氯化二异丁基铝;

二烷基铝氢化物, 如氢化二异丁基铝;

二烷基铝烷氧化物, 如甲氧化二甲基铝; 和

10 二烷基铝芳氧化物, 如苯氧化二乙基铝。

可以通过间歇式或连续式方法进行乙烯和芳族乙烯基化合物与任意的有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚反应。当采用连续法进行共聚反应时, 使用下面浓度的茂金属催化剂(a)。

15 聚合反应体系中茂金属化合物(b)浓度一般在 0.00005-1.0 毫摩尔/升范围, 0.0001-0.5 毫摩尔/升(聚合反应体积)为佳。

有机铝氧化物(c)的投料量按聚合反应体系中铝原子与茂金属化合物(b)的过渡金属之比(Al/过渡金属)计, 为 0.1-10,000, 1-5,000 为佳。

20 电离化离子化合物(d)的投料量按聚合反应体系中电离化离子化合物(d)与茂金属化合物(b)的摩尔比值计(电离化离子化合物(d)/茂金属化合物(b)), 为 0.1-20, 1-10 为佳。

当使用有机铝化合物(e)时, 其投料量一般约为 0-5 毫摩尔/升, 较好的约为 0-2 毫摩尔/升(聚合体积)。

25 制备 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的共聚反应一般在 -30 °C 至 250 °C, 较好的在 $0-200$ °C 温度, $0-80$ 千克/厘米², 较好在 $0-50$ 千克/厘米²(表压)压力进行。

虽然与催化剂浓度、聚合反应温度和其它条件有关, 反应时间(采用连续法进行共聚反应时为平均停留时间)一般在 5 分钟至 3 小时范围, 10 分钟至 1.5 小时为佳。

30 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的制备中, 乙烯和芳族乙烯基化合物与任意的有 3-20 个碳原子的 α -烯烃一起输入聚合反应体系, 其量为能获得具有上面规定组成的共聚物。共聚反应中还可以使用诸如氢的分子量调节剂。

当按照上面的方法共聚乙烯和芳族乙烯基化合物与任选的有 3-20 个碳原子的 α -烯烃时, 获得含 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的聚合物溶液。采用常规方法处理聚合物溶液。由此获得 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物。

可以在上述 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)上进行单烯烃二羧酸或其酐的接枝共聚。合适的单烯烃二羧酸和其酐的例子包括二羧酸, 如马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、柠康酸、丙烯酰琥珀酸(acrylsuccinic acid)、中康酸、戊烯二酸、NA 酸(内顺-二环(2.2.1)庚-2-烯-5,6-二羧酸)(endocis-bicyclo(2.2.1)hept-2-ene-5,6-dicarboxylic acid)、甲基 NA 酸、四氢邻苯二甲酸和甲基六氢邻苯二甲酸; 酐, 如烯丙基琥珀酸酐、戊烯二酸酐、NA 酐和四氢邻苯二甲酸酐。这些中至少一种可以接枝单元的形式包含在接枝改性的 α -烯烃/芳族化合物无规共聚物中。

从由接枝改性 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物获得改善了防拉丝性并具有优良的操作性的热熔粘合剂组合物考虑, 由单烯烃二羧酸或其酐的接枝改性度宜在 0.1-20 % (重量)范围, 尤其是 0.5-10 % (重量)范围。本文中, 接枝改性度指接枝共聚的单体与发生接枝共聚反应的骨架聚合物的比值。例如, 当 1 克单体接枝共聚在 100 克骨架聚合物上时, 接枝改性度为 1 % (重量)。

可采用常规方法进行 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的接枝改性(例如, 在日本专利公报 52(1977)-22988 中所述的方法)。例如, 采用包括在高于其软化点的温度下加热 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物至熔化, 搅拌下在熔融共聚物中缓慢滴加单烯烃二羧酸或其酐, 同时还有过氧化物, 进行接枝共聚的方法, 来进行接枝改性。

低分子量聚烯烃(D)

根据本发明需要加入的低分子量聚烯烃(D)的合适例子包括:

(i)特性粘度(η)为 0.01-0.6 dl/g 的聚烯烃, 是一种有 2-12 个碳原子的 α -烯烃的均聚物或至少两种这类 α -烯烃的共聚物; 和

(ii)饱和直链或饱和支链烃, 其特性粘度(η)在 0.01-0.6 dl/g 范围。

对聚烯烃(i), 有 2-12 个碳原子的合适 α -烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、甲基-1-己烯、二甲基-1-戊烯、三甲基-1-丁烯、乙基-1-戊烯、1-辛烯、二甲基-1-己烯、三甲基-1-戊烯、乙基-1-己烯、甲基乙基-1-戊烯、二乙基-1-丁烯、丙基-1-戊烯、1-癸烯、甲基-1-壬烯、二甲基-1-辛烯、

三甲基-1-庚烯、乙基-1-辛烯、甲基乙基-1-庚烯、二乙基-1-己烯和 1-十二碳烯。

可以采用各种常规方法制得聚烯烃(i)。这些方法的例子有：采用高压自由基聚合或在各种过渡金属化合物催化剂(如齐格勒催化剂)存在下进行低压或中压聚合的方法，热分解法，即通过上面的聚合方法形成高分子量均聚物或共聚物后，
5 通过热降解方法或使用过氧化物的自由基降解方法降低均聚物或共聚物的分子量。

合适的烃(ii)的例子包括直链烃(如石蜡和 Sasol 蜡)和支链烃(如 microwax)。这些蜡皆为人知并可购得。

例如，Sasol 蜡可通过下面方法制成。

10 例如，使用蒸汽和氧来气化煤，获得主要由一氧化碳和氢构成的合成气。按照被称作“AGRE 法”的方法使这种合成气通过固定床催化剂反应器。通过真空蒸馏，从获得的反应产物中，将重于柴油机油的馏份分离为第一馏份(C₁₈-C₂₃ 组分)、第二馏份(C₂₂-C₃₆ 组分)和第三馏份(C₃₃ 组分和更高组分)。加氢第三组分，除去所有不饱和烃和氧化合物。由此获得 Sasol 蜡。

15

热熔粘合剂组合物

本发明的第一种热熔粘合剂组合物包含上述的增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。具体而言，第一种热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份增粘剂(B)，和
20 1-900 重量份，较好为 1-700 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C)。

本发明的第二种粘合剂组合物包含上述的原料聚合物(A)、增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。具体而言，第二种热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份原料聚合物(A)，
25 1-900 重量份，较好为 1-700 重量份增粘剂(B)，和
1-1000 重量份，较好为 1-800 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。

即，第二种热熔粘合剂组合物包含：对每 100 重量份增粘剂(B)，大于 0 至 10,000 重量份，较好为 15-10,000 重量份的原料聚合物(A)和 0.1-100,000 重量份，
30 较好为 0.1-80,000 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。

本发明的第三种粘合剂组合物包含上述的原料聚合物(A)、增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)。具体而言，第三种热熔粘合剂组合物包含：

100 重量份原料聚合物(A),
10-300 重量份, 较好为 50-200 重量份增粘剂(B), 和
10-400 重量份, 较好为 30-300 重量份 α -烯烃/芳族乙烯基化合物的无规共聚物(C).

5 本发明的第一种热熔粘合剂组合物中可以混入低分子量聚烯烃(D), 其量为, 每 100 重量份增粘剂(B), 1-100 重量份, 较好为 10-80 重量份的(D).

本发明的第二种热熔粘合剂组合物中可以混入低分子量聚烯烃(D), 其量为, 每 100 重量份原料聚合物(A), 1-100 重量份, 较好为 10-80 重量份的(D).

10 本发明的第三种热熔粘合剂组合物中可以混入低分子量聚烯烃(D), 其量为, 每 100 重量份原料聚合物(A), 1-100 重量份, 较好为 10-80 重量份的(D). 在第一、第二和第三种的任何一种热熔粘合剂组合物中, 混入低分子量聚烯烃(D)降低了热熔粘合剂组合物的熔体粘度, 能够进一步增强该热熔粘合剂组合物的可操作性. 当混入低分子量聚烯烃(D)时, α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物的特性粘度(η)较好的应大于 0.6 dl/g, 但不大于 10 dl/g.

15 除了上面的原料聚合物(A)、增粘剂(B)、 α -烯烃/芳族乙烯基化合物共聚物(C)和低分子量聚烯烃(D)外, 根据需要, 还可以在本发明的热熔粘合剂组合物中混入各种添加剂, 如软化剂、稳定剂、填料和抗氧化剂, 其加入量为不会损害本发明目的.

20 可以采用普通的方法制备本发明的第二和第三种热熔粘合剂组合物. 例如, 上述原料聚合物(A)、增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C), 以及任意的低分子量聚烯烃(D)以及各种添加剂按照给定的比例送入掺混机, 如布拉本德塑度描绘仪, 加热和熔融捏合, 成型为要求的形状, 如颗粒、片或棒. 采用同样的方法, 由增粘剂(B)和 α -烯烃/芳族乙烯基化合物无规共聚物(C)也可以制得本发明的第一种热熔粘合剂组合物.

25 根据常规方法, 加热、熔融本发明的热熔粘合剂组合物, 并施用到将要涂布的材料上, 如布料、牛皮纸、铝箔或其它金属箔、聚酯膜或其它成型树脂上, 在使用前在该材料上形成粘合剂层.

本发明的热熔粘合剂组合物具有优良的粘合剂性能, 即使用于使苯乙烯聚合物与聚烯烃粘合时.

30 本发明的热熔粘合剂组合物具有优良的操作性和高的粘合强度.

实施例

参考下面的实施例，进一步说明本发明，这些实施例不构成对本发明范围的限制。

5

制备实施例 1

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

在配备冷凝器和搅拌器的 1 升玻璃反应器中用氮气充分吹扫，投入 494 毫升甲苯和 6 毫升苯乙烯，搅拌下用乙烯饱和。随后，系统内加热至 35 °C，在混合物中加入 4.5 毫摩尔甲基铝氧烷(由 Tosoh Akzo 生产，10 % (重量)甲苯溶液)和 0.045 毫摩尔二氯化(叔丁基氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷-钛(0.01 毫摩尔甲苯溶液)。在 40 °C 进行 60 分钟聚合反应，同时以 100 标准升/小时速度连续输入乙烯。完成聚合反应后，在混合物中加入 250 毫升异丁醇和 10 毫升盐酸水溶液，搅拌下于 80 °C 加热 30 分钟。将获得的含异丁醇的反应混合物移入分液漏斗，用 250 毫升水洗涤两次后分离成油相和水相。将油相倒入 3 升甲醇中沉淀聚合物。经沉淀和分离后的聚合物真空下于 130 °C 干燥 12 小时，获得乙烯/苯乙烯无规共聚物(以后称作“ESC-1”)。构成 ESC-1 的乙烯单元与苯乙烯单元的摩尔比值(乙烯单元/苯乙烯单元)为 97/3，在 135 °C 蔡烷中测定 ESC-1 的特性粘度(η)为 1.6 dl/g。

20

制备实施例 2

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

将 20 克制备实施例 1 获得的 ESC-1 放在 50 毫升派热克斯管内，其内部用氮气充分吹扫。将该派热克斯管安装在加热到 380 °C 的铝块加热器上，安装派热克斯管 5 分钟后在氮气氛中持续加热 60 分钟。之后，自然冷却，获得腊状乙烯/苯乙烯无规共聚物(以后称作“ESC-2”)。构成 ESC-2 的乙烯单元与苯乙烯单元的摩尔比值(乙烯单元/苯乙烯单元)为 97/3，在 135 °C 蔡烷中测定 ESC-2 的特性粘度(η)为 0.2 dl/g。产率为 99.2 %。

30

制备实施例 3

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

按照与制备实施例 1 相同的方式获得乙烯/苯乙烯无规共聚物(ESC-3)，不同

之处是用常规方法合成的二氯化亚异丙基-二(茛基)合锆代替二氯化(叔丁基氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷钛。构成 ESC-3 的乙烯单元与苯乙烯单元的摩尔比值(乙烯单元/苯乙烯单元)为 96/4, 在 135 °C 蔡烷中测定 ESC-3 的特性粘度(η)为 1.3 dl/g。

5

制备实施例 4

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

重复制备实施例 2 的方式, 不同之处是使用制备实施例 3 制得的共聚物(ESC-3)作为共聚物。由此获得乙烯/苯乙烯无规共聚物(以后称作“ESC-4”)。

10 构成 ESC-4 的乙烯单元与苯乙烯单元的摩尔比值(乙烯单元/苯乙烯单元)为 96/4, 在 135 °C 蔡烷中测定 ESC-4 的特性粘度(η)为 0.2 dl/g。

制备实施例 5

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

15 按照与制备实施例 1 相同的方式获得乙烯/苯乙烯无规共聚物(ESC-5), 不同之处是甲苯和苯乙烯的用量分别改为 485 毫升和 15 毫升。构成 ESC-5 的乙烯单元与苯乙烯单元的摩尔比值(乙烯单元/苯乙烯单元)为 88/12, 在 135 °C 蔡烷中测定 ESC-5 的特性粘度(η)为 1.5 dl/g。

20

实施例 1

25 克苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(商品名: Kraton G1657, 由 Shell Chem. Co., Ltd.生产, 以后称作“SEBS”)、15 克制备实施例 1 中获得的 ESC-1、40 克脂族石油树脂(商品名: Hi-rez T-500X, 由 Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.,生产, 以后称作“石油树脂 H”)和 20 克作为低分子量聚烯烃的 Sasol 蜡(商
25 品名: Sasol HI, 由 S. Kato & Company 进口)在 180 °C 熔融捏合, 从而获得热熔粘合剂组合物。

将获得的热熔粘合剂组合物以 15 微米的厚度施用在铝箔(50 微米)上, 将涂布表面相互固定。用热封机进行热密封, 热密封时上棒温度、下棒温度、施加压力和施压时间分别为 170 °C、70 °C、1 千克/厘米²和 2 秒, 获得一层叠片。将
30 该层叠片切割成宽 25 毫米的试样。使用张力试验器以 300 毫米/秒的拉伸速度进行 180°剥离试验, 以测定粘合强度。

结果列于表 1。

比较例 1

重复实施例 1 的步骤, 不同之处是 SEBS 量改为 40 克, 不使用 ESC-1。
结果列于表 1。

5

实施例 2

重复实施例 1 的步骤, 不同之处是使用脂族石油树脂(商品名: Petrosin, 由 Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., 生产, 以于称作“石油树脂 P”)代替石油树脂 H。

结果列于表 1。

. 10

比较例 2

重复比较例 1 的步骤, 不同之处是用石油树脂 P 代替戊烯基的脂族石油树脂。

结果列于表 1。

15

实施例 3

重复实施例 1 的步骤, 不同之处是使用 40 克 SEBS、40 克石油树脂 H 和 20 克 ESC-2 作为组合物组分。

结果列于表 1。

20

实施例 4

重复实施例 1 的步骤, 不同之处是使用 40 克 SEBS、40 克石油树脂 P 和 20 克 ESC-2 作为组合物组分。

结果列于表 1。

25

实施例 5

重复实施例 1 的步骤, 不同之处是使用制备实施例 3 中制得的共聚物 ESC-3 作为共聚物组分。

结果列于表 1。

30

实施例 6

重复实施例 3 的步骤, 不同之处是使用制备实施例 4 中制得的共聚物 ESC-4

作为共聚物组分。

结果列于表 1。

表 1

	热熔粘合剂组合物配方(克)		粘合强度(N/25mm)		
			0 ℃	20 ℃	40 ℃
实施例 1	SEBS	25	5.1	9.0	14.2
	石油树脂 H	40			
	ESC-1	15			
	Sasol 蜡	20			
比较例 1	SEBS	40	3.3	4.0	10.7
	石油树脂 H	40			
	Sasol 蜡	20			
实施例 2	SEBS	25	4.8	8.8	13.0
	石油树脂 P	40			
	ESC-1	15			
	Sasol 蜡	20			
比较例 2	SEBS	40	2.5	3.5	10.1
	石油树脂 P	40			
	Sasol 蜡	20			
实施例 3	SEBS	40	4.6	8.0	12.3
	石油树脂 H	40			
	ESC-2	20			
实施例 4	SEBS	40	4.0	7.1	11.8
	石油树脂 P	40			
	ESC-2	20			
实施例 5	SEBS	25	4.8	8.8	13.5
	石油树脂 H	40			
	ESC-3	15			
	Sasol 蜡	20			
实施例 6	SEBS	40	4.1	7.5	11.5
	石油树脂 H	40			
	ESC-4	20			

实施例 7

40 克制备实施例 5 中获得的共聚物 ESC-5 和 80 克 C9 加氢的石油树脂(商品名: Arkon P-100, 由 Arakawa Chemicals, INC.生产)熔融捏合, 获得热熔粘合剂组合物。按照实施例 1 的相同方式将该热熔粘合剂组合物形成层叠片作为试样, 5 进行剥离试验。测定的粘合强度 0 °C 时为 4.0N/25mm, 20 °C 为 7.1N/25mm, 40 °C 为 18.6N/25mm, 60 °C 为 32.8N/25mm。

结果列于表 2。

实施例 8

10 按照与实施例 7 相同的方式制得热熔粘合剂组合物和层叠片, 并进行剥离试验, 不同之处是, 使用芳烃树脂(商品名: FTR 600, 由 Mitsui Chemical, Industries, Ltd.生产)代替 C9 加氢的石油树脂。测定的粘合强度 0 °C 时为 5.7N/25mm, 20 °C 为 9.8N/25mm, 40 °C 为 26.3N/25mm, 60 °C 为 34.0N/25mm。

结果列于表 2。

15

比较例 3

按照与实施例 7 相同的方式制得热熔粘合剂组合物和层叠片, 并进行剥离试验, 不同之处是, 使用加氢的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物(商品名: Kraton G1657, 由 Shell Chem. Co., Ltd.生产)代替制备实施例 5 中获得的 ESC-5。测定的 20 粘合强度 0 °C 时为 5.3N/25mm, 20 °C 为 12.3N/25mm, 40 °C 为 10.4N/25mm, 60 °C 为 9.7N/25mm。

结果列于表 2。

比较例 4

25 按照与实施例 8 相同的方式制得热熔粘合剂组合物和层叠片, 并进行剥离试验, 不同之处是, 使用加氢的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物(商品名: Kraton G1657, 由 Shell Chem. Co., Ltd.生产)代替制备实施例 5 中获得的 ESC-5。测定的粘合强度 0 °C 时为 2.7N/25mm, 20 °C 为 4.6N/25mm, 40 °C 为 5.6N/25mm, 60 °C 为 2.6N/25mm。结果列于表 2。

表 2

	热熔粘合剂组合物配方(克)		粘合强度(N/25mm)			
			0 °C	20 °C	40 °C	60 °C
实施例 7	C9 加氢石油树脂	80	4.0	7.1	18.6	32.8
	ESC-5	40				
实施例 8	芳烃树脂	80	5.7	9.8	26.3	34.0
	ESC-5	40				
比较例 3	C9 加氢石油树脂	80	5.3	12.3	10.4	9.7
	加氢苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物	40				
比较例 4	芳烃树脂	80	2.7	4.6	5.6	2.6
	加氢苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物	40				