

公告本發明專利說明書

100年3月4日修正替換頁

中文說明書替換頁(100年3月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097132398

※ 申請日期：97.8.25

※IPC 分類：C08L 53/02(2006.01)

G03F 7/033(2006.01)

C09J 153/02(2006.01)

B41N 1/00(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有不同之異戊二烯及丁二烯中嵌段之嵌段共聚物、其製造方法及該等嵌段共聚物之用途

BLOCK COPOLYMERS HAVING DISTINCT ISOPRENE AND BUTADIENE MIDBLOCKS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USES FOR SUCH BLOCK COPOLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商科騰聚合物美國有限責任公司

KRATON POLYMERS U.S. LLC

代表人：(中文/英文)

麥可 A 馬斯

MASSE, MICHAEL A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州休士頓市公園路 16400 號

16400 PARK ROW, HOUSTON, TX 77084-5015, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

當都伯伊斯

DUBOIS, DONN

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年09月04日；11/849,896

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

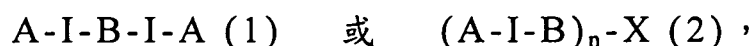
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於光可固化組合物、彈性凸版印刷板或熱熔融黏著劑中具有符合以下通式之分子結構之嵌段三聚物：

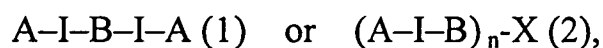


其中各A獨立為主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各I主要為異戊二烯，各B主要為丁二烯，n為等於或大於2之整數，且X為偶合劑之殘基，且其中：

- (a) I與B之重量比在30:70至70:30之範圍內；
- (b) 該嵌段共聚物之芳族乙烯基化合物含量為約14%至約45%；
- (c) 該B嵌段具有約20 mol%至約90 mol%範圍內之1,2-乙烯基鍵含量；
- (d) 該A嵌段具有約5,000至約20,000範圍內之表觀分子量，且該I嵌段與該B嵌段共同具有約50,000至約200,000範圍內之分子量；
- (e) 未偶合之三嵌段S-I-B在約2%至約60%範圍內。

六、英文發明摘要：

A block terpolymer for use in photocurable compositions, flexographic printing plates or hot melt adhesives having a molecular structure according to the general formula:



wherein each A is independently a polymer block of predominantly an aromatic vinyl compound, each I is predominantly isoprene, each B is predominantly butadiene, n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent, and wherein:

- (a) the weight ratio of I to B is in a range of 30:70 to 70:30;
- (b) the aromatic vinyl compound content of the block copolymer is from about 14 to about 45 %;
- (c) the B block has a 1,2-vinyl bond content in the range of from about 20 to about 90 mol%;
- (d) the A block has an apparent molecular weight in the range of from about 5,000 to about 20,000, and the I and B blocks together have a molecular weight in the range of from about 50,000 to about 200,000;
- (e) uncoupled triblock, S-I-B in the range of from about 2% to about 60%.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之一些實施例係關於用於光聚合印刷板以及黏著劑及可固化黏著劑之嵌段共聚物。詳言之，本發明之一些實施例係關於具有由異戊二烯及丁二烯構成之兩種不同共軛二烯中嵌段且具有高乙烯基含量之嵌段共聚物。本發明之實施例另外係關於該嵌段共聚物在用於光聚合印刷板以及黏著劑時用於提供有利特性之用途。

【先前技術】

已知光可聚合印刷板用於製造彈性凸版印刷格式(flexographic printing form)。一般而言，可藉由將印刷板經由載相透明性(image bearing transparency)曝露於光化輻射而於印刷表面上產生字元或影像。曝露於輻射之區域光聚合，且因此比未曝露區硬且溶解性低。隨後，可一般藉由使用合適溶劑移除印刷板之未經曝露非聚合區。接著保留光聚合區，且該等光聚合區為藉由輻射處理曝露之影像形式。實例見於以下專利：GB 1366769、美國專利第4,266,005號、美國專利第4,320,188號、美國專利第4,126,466號、美國專利第4,430,417號、美國專利第4,460,675號及美國專利第5,213,948號。

該等光可聚合印刷板通常包含支撐物、可選黏著層或其他下伏層、一或多個光可聚合層、可選彈性中間物層及覆蓋層。

製造該等多層光可聚合印刷板之一般較佳方法係藉由將

先前擠壓之光可聚合組合物饋入研光夾持中且於支撐層與覆蓋層之間壓延，藉此在其之間形成光可聚合層的方法。EP 0084851 A揭示於覆蓋層與光可聚合層之間具有附加彈性層之多層光可聚合印刷板的製備法。

光可聚合層可含有聚合黏合劑、可聚合單體、光引發劑及附加助劑，諸如增塑劑、填充劑、穩定劑等。

需要用於彈性凸版印刷板之聚合物具有有益於該等板之製備及使用的特性。一般而言，較佳地，印刷凸版(printing relief)具有足夠可撓性及足夠彈性以及足夠軟以用於待藉由合適溶液移除之未經曝露表面，且此外，其促進光聚合。

在過去，聚合黏合劑為如(例如)美國專利第6,531,263號中所揭示之熱塑性嵌段共聚物。其一般為包含熱塑性嵌段A及彈性嵌段B之通式A-B-A或 $(AB)_n$ 或 $(AB)_nX$ 之嵌段共聚物，尤其為具有聚(單乙烯基芳族烴)末端嵌段之線型嵌段共聚物及徑向嵌段共聚物。

可使用未經氫化之苯乙烯嵌段共聚物(諸如苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS))來製造UV固化之彈性凸版印刷板。使用SIS嵌段共聚物一般產生較軟印刷板。然而，此等SIS嵌段聚合物之限制為其具有低反應性，較昂貴且亦具有有限的抗臭氧降解性。另一方面，SBS嵌段共聚物比SIS共聚物更具反應性，但具有更大硬度，產生可撓性較低之彈性凸版印刷板。又，已知SBS比SIS聚合物更具抗臭氧性。

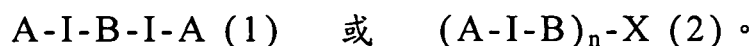
一般而言，混合 SIS 與 SBS 之嵌段共聚物產生不良結果，因為摻合物一般為熱力學不穩定的。該不相容性產生混濁度或各相甚至可分離。此外，混濁度之存在因散射光化輻射而干擾板之固化。該等彈性凸版板較佳為透明的，從而降低輻射之分散性。

對具有 SIS 與 SBS 之有益特性(諸如可撓性、較低熔融黏度及高反應性)同時使單獨或混合物形式之各嵌段共聚物缺陷降至最低或消除的改良嵌段共聚物存在需要。

此外，對關於可固化黏著組合物之改良之特性存在需要。可有利地提供具有改良之輻射敏感性以及熔融黏度及用於熱熔融輻射可固化黏著組合物之優越特性平衡的嵌段聚合物。

【發明內容】

因此，本發明之一實施例提供為嵌段三聚物之彈性嵌段共聚物或包含該嵌段三聚物之彈性凸版印刷板，該嵌段三聚物具有符合以下通式之分子結構：



因此，其中各 A 獨立為主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各 I 主要為異戊二烯，各 B 主要為丁二烯，n 為等於或大於 2 之整數，且 X 為偶合劑之殘基，且其中：

- (a) I 與 B 之重量比在 30:70 至 70:30 之範圍內；
- (b) 該嵌段共聚物之芳族乙烯基化合物含量為約 14% 至約 45%；
- (c) 該 B 嵌段具有約 20 mol% 至約 90 mol% 範圍內之 1,2-

乙烯基鍵含量；

(d) 該A嵌段具有約5,000至約20,000範圍內之表觀分子量，且該I嵌段與該B嵌段共同具有約50,000至約200,000範圍內之分子量；

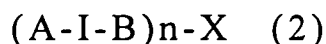
(e) 未偶合之三嵌段S-I-B在約2%至約60%之範圍內。

【實施方式】

根據本發明之一些實施例使用之嵌段三聚物具有以下通式表示之結構：



或



在上式中，各A獨立為主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各I為主要為異戊二烯之聚合物嵌段，且各B主要為丁二烯。此外，n為等於或大於2之整數，較佳約2至4之整數，且X為偶合劑之殘基。在另外之實施例中，n為2、3或4。異戊二烯與丁二烯之間之重量比在約20:80至約80:20、較佳約30:70至約70:30之範圍內。

適用於實踐本發明之芳族乙烯基化合物之實例可提及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯及乙烯基二甲苯或其混合物。其中，苯乙烯特別較佳。貫穿本申請案所使用之短語"主要為芳族乙烯基化合物"意謂A聚合物嵌段除芳族乙烯基化合物以外亦可含有微量共聚單體，例如至多5 wt%之可共聚單體，諸如丁二烯

及/或異戊二烯(以總嵌段重量計)。最佳為包含大體純之苯乙烯之A嵌段。

A嵌段可具有約5,000至約20,000、較佳約8,000至約18,000範圍內之真正分子量。此外，真正分子量範圍可為至少約5,000、8,000、10,000或12,000，且可為至多約18,000、15,000或13,000。注意該等範圍亦可包括本文中所列之該等分子量之所有組合。

在本發明之一些實施例中，嵌段共聚物之芳族乙烯基含量且較佳聚(苯乙烯)含量(PSC)可在約10 wt%至約45 wt%、較佳約10 wt%至約45 wt%、更佳約14 wt%至約25 wt%且甚至更佳約15 wt%至約20 wt%之範圍內。此外，芳族乙烯基含量可為至少約10 wt%、14 wt%、16 wt%、18 wt%或20 wt%，且不超過約45 wt%、40 wt%、35 wt%、30 wt%、25 wt%或20 wt%。以上範圍亦可包括本文中所列之該等乙烯基含量之所有組合。

本文中所使用之短語"主要為異戊二烯"及"主要為丁二烯"意謂嵌段I及嵌段B分別可含有微量之其他共聚單體，例如至多5 wt%之可共聚單體，諸如苯乙烯(以總嵌段之重量計)或其他二烯。舉例而言，I嵌段可含有微量丁二烯及/或B嵌段可含有微量異戊二烯。或者，可存在其他二烯，諸如戊間二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯及1,3-己二烯、1-苯基-1,3-丁二烯及具有4至8個碳原子之其他二烯或其混合物。本文中所使用之"丁二烯"特別係指"1,3-丁二烯"。較佳地，嵌段共聚物含有大體上純之苯乙烯之嵌

段、大體上純之異戊二烯之嵌段及大體上純之丁二烯之嵌段。

當以共同形式考慮時，I與B嵌段可具有約50,000至約200,000範圍內、較佳約75,000至約150,000範圍內之表觀分子量。此外，表觀分子量範圍可為至少約50,000、75,000、100,000或125,000且可為至多約200,000、175,000或150,000。應注意該等範圍亦可包括本文中所列之該等分子量之所有組合。

如本文中關於本發明之嵌段共聚物使用之術語"分子量"係指聚合物或者共聚物或三聚物之嵌段之真正分子量(以g/mol計)。本說明書及申請專利範圍中所提及之分子量可藉由諸如根據ASTM 3536進行之使用聚苯乙烯校正標準物之凝膠滲透層析(GPC)來量測。GPC為根據分子尺寸、最大分子首先溶離來分離聚合物之熟知方法。層析係使用可購得之聚苯乙烯分子量標準物校正。使用如此校正之GPC量測之聚合物的分子量為苯乙烯當量分子量或表觀分子量。當聚合物之苯乙烯含量及二烯區段之乙烯基含量已知時，可將苯乙烯當量分子量轉化成真正分子量。所使用之偵測器較佳為組合紫外線與折射率之偵測器。本文中所表述之分子量係在GPC迹線峰值處量測且通常稱作"峰值分子量"。

在一些實施例中，如(例如)美國專利第3,231,635號、美國專利第3,251,905號、美國專利第3,390,207號、美國專利第3,598,887號、美國專利第4,219,627號、EP 0413294

A2、EP 0387671 B1、EP 0636654 A1及WO 94/22931中所說明，嵌段聚合物可藉由視情況與再起始及偶合法組合之全連續聚合來製備。

連續聚合可藉由在惰性有機溶劑中陰離子聚合預定批次之單乙烯基芳族烴單體、異戊二烯及丁二烯而進行。在此方法中，首先聚合芳族乙烯基化合物，隨後聚合異戊二烯。接著引入丁二烯直至單體耗盡。其後，再次引入異戊二烯，接著隨後引入芳族乙烯基化合物來完成五嵌段三聚合物。使用此方法，使待連續聚合之單體與陰離子聚合引發劑(諸如第IA族金屬，其烷基化物、鹽胺、矽醇化物、萘基金屬、聯苯或蒽基衍生物)接觸。較佳在約-150°C至約300°C範圍內之溫度下，較佳在約0°C至約100°C範圍內之溫度下，在合適溶劑中，使用有機鹼金屬(諸如鋰或鈉或鉀)化合物。特別有效之陰離子聚合引發劑為具有以下通式之有機鋰化合物：



其中R為具有1至約20個碳原子之脂族、環脂族、芳族或經烷基取代之芳族烴基，其中第二丁基較佳，且n為1至4之整數。有機鋰引發劑因為其在高溫下穩定性增加而對於在較高溫度下聚合較佳。

製造本發明嵌段三聚物之合適溶劑包括適用於聚合物之溶液聚合之彼等溶劑且包括脂族、環脂族、經烷基取代之環脂族、芳族及經烷基取代之芳族烴、醚及其混合物。合適溶劑之更特定實例包括諸如丁烷、戊烷、己烷及庚烷之

脂族烴；諸如環戊烷、環己烷及環庚烷之環脂族烴；諸如甲基環己烷及甲基環庚烷之經烷基取代之環脂族烴；諸如苯之芳族烴及諸如甲苯及二甲苯之經烷基取代之烴；及諸如四氫呋喃、乙醚及二正丁基醚之醚。較佳溶劑為環戊烷或環己烷。

在本發明之一較佳實施例中，根據本發明之嵌段共聚物可藉由偶合藉由連續聚合而獲得之初始製備之活性嵌段聚合物而製備。然而，在此情況下，首先聚合芳族乙烯基單體，隨後聚合異戊二烯且其後聚合丁二烯。接著使活性嵌段聚合物鏈經受偶合反應。該偶合反應發生在具有式P-Li之活性聚合物與多官能偶合劑之間，其中Li為鋰且P為初始製備之嵌段聚合物鏈。

所使用之偶合劑可為於此項技術中已知之任何雙官能或多官能偶合劑。該偶合劑之實例可提及錫偶合劑，諸如二氯化錫、二氯化單甲基錫、二氯化二甲基錫、二氯化單乙基錫、二氯化二乙基錫、三氯化甲基錫、二氯化單丁基錫、二溴化二丁基錫、二氯化單己基錫及四氯化錫；鹵化矽偶合劑，諸如二氯矽烷、單甲基二氯矽烷、二甲基二氯矽烷、單乙基二氯矽烷、二乙基二氯矽烷、單丁基二氯矽烷、二丁基二氯矽烷、單己基二氯矽烷、二己基二氯矽烷、二溴矽烷、單甲基二溴矽烷、二甲基二溴矽烷、四氯化矽及四溴化矽；烷氧基矽烷，諸如四甲氧基矽烷、縮水甘油氧基三甲氧基矽烷及氧基二丙基雙(三甲氧基矽烷)；二乙烯基芳族化合物，諸如二乙烯基苯及二乙烯基萘；鹵

化烷烴，諸如二氯乙烷、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；鹵化芳族化合物，諸如二溴苯；環氧基化合物，諸如雙酚A之二縮水甘油醚及其類似物(例如EPONTM 825或EPONTM 826二縮水甘油醚)及其他偶合劑，諸如苯甲酸酯、CO₂及1-氯-1,3-丁二烯、己二酸二乙酯或己二酸二甲酯。其他偶合劑可為聚異氰酸酯、聚亞胺、聚醛、聚酮、聚酸酐、聚酯及1,3,5-苯三羧酸三氯化物。其中EPONTM 826二縮水甘油醚、甲基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷或其他烷氧基矽烷較佳。

在連續聚合法與偶合製備法中，皆可藉由添加推質子劑(諸如烷醇(例如乙醇)或水)而終止剩餘活性嵌段聚合物。

將偶合反應之有效性稱作偶合效率。通常且在本文中將偶合效率表述為併入具有至少兩條臂之偶合結構中之活性陰離子聚合物臂除以偶合之聚合物分子數加未偶合之聚合物分子數之總數所得的百分比。此情況中未偶合之聚合物將為三嵌段共聚物。較佳地，偶合效率為至少約40%，較佳至少約85%，更佳至少約90%且最佳至少約98%。偶合效率亦可具有約40%至約98%之範圍。

應瞭解藉助於以偶合劑偶合活性三嵌段共聚物且終止剩餘活性嵌段共聚物製備之嵌段共聚物最終將含有三嵌段共聚物。三嵌段含量(若存在)較佳為以用作組份(a)之嵌段共聚物計小於約60重量%，小於約35 wt%，小於約30 wt%，小於約25 wt%，小於約20 wt%，小於約15 wt%，小於約10

wt%。

此外，可控制本發明之I嵌段及B嵌段中微結構或乙烯基含量。關於二烯嵌段之術語"乙烯基含量"描述在經由1,2-加成機制聚合1,3-丁二烯時製成之聚合物產物。結果為附掛於聚合物主鏈之單取代之烯烴基團，因此稱作乙烯基。在異戊二烯之陰離子聚合情況下，經由3,4-加成機制插入異戊二烯提供附掛於聚合物主鏈之偕位二烷基C=C部分。

在本發明之一些實施例中，本發明之嵌段聚合物之B嵌段將具有約20 mol%至約90 mol%、較佳約30 mol%至約60 mol%之乙烯基含量。B嵌段之乙烯基含量可為至少約20 mol%、30 mol%、40 mol%、50 mol%或最佳至少60 mol%。此外，B嵌段之乙烯基含量可為至多約60%、70%、80%或最佳90%。以上範圍亦可包括本文中所列之該等乙烯基含量之所有組合。

在其他實施例中，I嵌段之3,4-加成為至多約20%，較佳至多約15 mol%，更佳至多約10 mol%。

在較佳實施例中，本發明之嵌段共聚物可藉由以下步驟製備。首先，聚合乙烯基芳族單體，諸如苯乙烯。其後，接著將異戊二烯引入且聚合直至所有單體耗盡。隨後，可添加微結構改質劑，隨後引入丁二烯單體。微結構改質劑控制丁二烯單體之1,2-加成。丁二烯聚合後，接著添加偶合劑，藉此以與丁二烯嵌段末端連接之偶合劑形成三嵌段聚合物鏈。偶合反應致使形成所需五嵌段聚合物以及一定量之未偶合之三嵌段聚合物。

根據本發明之式(1)及(2)之嵌段共聚物可用作光可聚合或光可固化組合物之組份。彈性凸版印刷板可由該等光可聚合組合物產生，且其後可製備彈性凸板印刷格式。在本發明中，光可固化組合物包含：

- (a) 如上文所定義之式(1)或(2)之彈性嵌段共聚物；
- (b) 以組份(a)及(b)之總重量計，約1重量%至約60重量%之一或多種乙烯系不飽和化合物；
- (c) 以光可固化組合物之總重量計，約0.1重量%至約10重量%之一或多種光引發劑或光引發劑系統；及
- (d) 以總光可固化組合物計，0重量%至約40重量%之一或多種助劑。

用於光可聚合組合物中之式(1)或(2)之嵌段共聚物(後文中稱作"組份(a)")的比例可為以組份(a)及(b)之重量計約20重量%至約98.9重量%，較佳約40重量%至約98.9重量%。光可聚合組合物中組份(a)之比例可為以組份(a)與(b)之重量計至少約20重量%、30重量%、40重量%或50重量%，或至多約98.9重量%、95重量%、90重量%、80重量%、70重量%或60重量%。以上範圍亦可包括本文中所列之該等乙烯基含量之所有組合。

根據本發明使用之光可聚合組合物另外包含作為組份(b)之可聚合乙烯系不飽和化合物，其係選自單不飽和或多元不飽和之單體，諸如(例如)丙烯酸或甲基丙烯酸與單官能或多官能醇之酯或鹽胺、胺、胺基醇及羥基醚或羥基酯。該等單體包括(但不限於)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、

己二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇-200二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚-A二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二羥甲基丙烷四丙烯酸酯、參(羥基乙基)異氰脲酸之三丙烯酸酯、二異戊四醇羥基五丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-200二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-600二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化雙酚-A二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、異戊四醇四甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸甘油酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、異戊四醇三甲基丙烯酸酯、異戊四醇二甲基丙烯酸酯、異戊四醇二丙烯酸酯、胺基甲酸酯-甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯寡聚物及可添加至光可聚合組合物中來改質固化產物之其類似物。

亦可使用單丙烯酸酯，諸如丙烯酸環己基酯、丙烯酸異冰片基酯、丙烯酸月桂基酯及丙烯酸四氫呋喃甲基酯及相應甲基丙烯酸酯。

如以引用的方式併入之美國專利第5,472,824號所述，單

不飽和化合物與多元不飽和化合物之混合物亦適用作為組份(b)。

組份(b)之更特定實例為丙烯酸丁基酯、丙烯酸異癸基酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及二異戊四醇單羥基五丙烯酸酯。

組份(b)之更佳重量比例在相對於組份(a)及(b)之重量約1重量%至約60重量%、約1重量%至約30重量%、更佳約5重量%至約30重量%之範圍內。此外，組份(b)之重量比例可為相對於組份(a)及(b)之重量至少約1重量%、2重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%或相對於組份(a)及(b)重量至多約60重量%、55重量%、50重量%、45重量%、40重量%或35重量%。以上範圍亦可包括本文中所列之該等乙烯基含量之所有組合。

光可聚合組合物亦包含一或多種光引發劑或光引發劑系統作為組份(c)，例如甲基安息香、乙酸安息香酯、二苯甲酮、二苯基乙二酮二甲基-縮醛或乙基蒽醌/4,4-雙(二甲基胺基)二苯甲酮。

以光可固化組合物之總重量計，組份(c)的重量比例在約0.1重量%至10重量%、更佳0.5重量%至5重量%之範圍內。此外，以總光可固化組合物計，組份(c)之重量比例可為至少約0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%或0.5重量%，且小於約10重量%、7.5重量%或5重量%。以上範圍亦可包括本文中所列之該等乙烯基含量之所有組合。

可用作組份(d)之助劑之實例包括增塑劑、芳族樹脂、額外相容橡膠、填充劑、染料及/或顏料、抗氧化劑、抗臭劑、熱聚合抑制劑及液態聚(異戊二烯)、液態聚(丁二烯)及/或液態S-B或S-I二嵌段共聚物。助劑之比例可為以總光可固化組合物計0%至約40%或更佳約5%至約30%。此外，助劑之比例可為總光可聚合組合物之至少0%，約5%、10%、15%或20%，或不超過約40%、35%、30%或25%。以上範圍亦可包括本文中所列之該等乙烯基含量之所有組合。

應瞭解，本發明之彈性凸版印刷板可另外包含支撐層，其可由各種成膜合成聚合物薄片組成。儘管涵蓋任何可獲得之支撐層，但較佳為視情況具有黏著層及/或防光暈層之聚酯及聚酯/聚醯胺薄片，且詳言之為聚乙烯對苯二甲酸酯薄片。

此外，該等彈性凸版印刷板亦可包含覆蓋元件，其通常由可撓性覆蓋薄膜、視情況之可撓性聚合薄膜及/或彈性組合物層組成。

應注意必需在輻射前將可撓性覆蓋薄膜移除。可藉由可撓性覆蓋薄膜與聚合薄膜之可撓性層及/或彈性組合物層之間之脫模劑精細薄片促進此移除。若存在，則此彈性層包含至少一種如上文中所指定之嵌段共聚物。

根據本發明使用之光可聚合組合物可以習知方式，藉由(例如)在溶液中或捏合機、混合器或擠壓器中均勻混合個別組份而製備。

該等組合物具有優良加工性能且所需厚度之層可藉由(例如)將合適溶劑(諸如甲苯、二甲苯、環己烷、環戊烷、四氫呋喃、甲基異丁基酮或四氯乙烯)中之溶液澆鑄在適當基底上而由組合物製造。組合物層亦可藉由壓縮模製擠壓及壓延而產生，且在使用合適加工溫度以及合適抑制劑時，將不發生初始熱交聯。

層厚度可在廣泛範圍內變化且可易於選擇來適合特定應用。層厚度通常在約0.01 mm至約6.5 mm之範圍內，儘管亦可能為此特定範圍以外之厚度。

可藉由常用方法將彈性凸板印刷板經由底片成像曝光。在成像曝光前，照常移除彈性凸版印刷板之覆蓋層。可使用任何類型及來源之光化輻射來製備彈性凸版印刷格式。合適輻射源為(例如)汞氣燈、具有發射紫外光之特定磷光體之白熾燈、氬白熾燈及攝影燈。其中最合適者為汞氣燈，尤其為紫外光燈及紫外螢光燈。

可在成像曝光之前或之後進行總背面曝光。此曝光可為漫射或定向的。曝光源可為習知用於成像曝光之所有輻射源。

由於曝露於光化輻射，故印刷表面將光聚合，而表面之未曝露部分將保持不受影響。因此，印刷表面之未曝露部分或未光聚合部分一般較軟且更易溶解。

可將印刷板之未光聚合區域以合適顯影液洗滌去，該等顯影液諸如脂族烴或芳族烴，諸如正己烷、石油醚、氫化石油餾份、檸檬烯或其他萜、甲苯、異丙基苯等；酮類，

諸如甲基乙基酮；鹵化烴，諸如氯仿、三氯乙烷或四氯乙烷；酯類，諸如乙酸酯、乙醯乙酸酯或此等溶劑之混合物。諸如界面活性劑或醇之添加劑為可能之組份。乾燥後，可將所得印刷形式以任何順序化學後曝光或後處理來製造非黏性印刷表面。

應瞭解，本發明五嵌段聚合物之重要優勢在於存在用於諸如彈性凸版印刷板及可固化熱熔融黏著劑之應用之較低熔融黏度及改良之UV反應性。

本發明之嵌段共聚物亦可用作輻射可固化黏著組合物中之組份。該等組合物可包含至少一種式(1)及(2)之嵌段共聚物、至少一種增黏劑及視情況至少一種增塑劑。

在其他實施例中，可固化黏著組合物可另外包含與彈性二烯嵌段相容之黏性樹脂。適合作為增黏劑之芳族烴樹脂為彼等具有小於3且較佳在0至約2.8範圍內之芳族性相對百分比(基於如H-NMR所測定之相對於分子中質子總數之芳族質子)的芳族烴樹脂。

合適相對廉價之黏性樹脂可選自一般稱作脂族或略微混合之脂族/芳族樹脂或所謂熱反應性烴樹脂之類型。此等烴樹脂主要具有脂族組成。用以產生此等樹脂之流含有C-9組份(茚及苯乙烯)及各種其他C-5單體或C-5二聚體。可用於本發明黏著劑中之黏性樹脂包括飽和樹脂、樹脂之酯、多萜、萜酚樹脂及聚合混合烯烴或其混合物。總黏性樹脂比例為約10份至約300份/100重量份嵌段共聚物(pb_w)，較佳約50 pb_w至約200 pb_w。

在較佳實施例中，黏性樹脂應具有低不飽和度以達成低輻射固化劑量之黏著組合物。

適用之黏性樹脂的實例為 ESCOREZ™ 5300 系列 (ExxonMobil)；REGALITET™ R91、R101、S100、S260；REGALREZ™ 1018、3102、6108、5095；ZONATACT™ Lite 系列，如 ZONATACT™ 105 LITE；及其類似物。

其他合適之黏性樹脂包括 ESCOREZ™ 2203、ESCOREZ™ 1310 (ExxonMobil)、WINGTACK™ EXTRA、WINGTACK™ 95 (Goodyear Chemicals)；PICCOTACT™ 1094 及 PICCOTACT™ 1095 (Eastman)。較佳增黏劑樹脂係選自 WINGTACK™ EXTRA、ESCOREZ™ 2203 或 PICCOTACT™ 1094。以下樹脂具有大量 C9 組份，且較佳用於壓敏黏著劑：Wingtack ET、Wingtack 86、Wingtack STS、Piccotac 7590、Piccotac 8060、Hikorez 2100 (Kolon Chemical)、Quintone S100 (Zeon Chemical)、Escorez 2172。

此外，可視情況添加與聚(乙烯基芳族物)嵌段相容之改質樹脂，只要其不由於以分子水平與共軛二烯嵌段混合而可觀地阻礙輻射固化過程即可。

在某些實施例中，本發明之可固化黏著組合物亦可含有一或多種增塑劑，諸如橡膠填充或混配油。合適增塑劑主要包括增塑石蠟或環烷系油(如根據 DIN 51378 所測定，碳芳族分布 <5%，較佳 <2%，更佳為 0%)以及芳族內容物油。

增塑劑亦可包括使用烯烴寡聚物及低分子量聚合物以及植物油及動物油及其衍生物。該等寡聚物可為聚丙烯、聚丁烯、氫化聚異戊二烯、氫化聚丁二烯、液態苯乙烯/異戊二烯共聚物或液態氫化苯乙烯/共軛二烯共聚物或具有較佳約200與約30,000之間之表觀分子量的其類似物。此外，增塑劑可包括植物油及動物油，諸如常見脂肪酸之甘油酯，以及聚合。可採用之石油衍生之油為相對較高沸點之材料且較佳僅含有小比例芳族烴(較佳以油重量計小於30重量%且更佳小於15重量%)。

可購得之合適增塑劑油之實例為彼等得自Royal Dutch Shell Group公司之油，諸如SHELLFLEXTM、CATENEXTM、ONDINATM、RISELLATM、PRIMOLTM及EDELEXTM油。其他油包括得自Witco之KAYDOLTM油，或得自Arco之TUFFLOTM油。其他增塑劑包括相容之液態黏性樹脂，諸如REGALREZTM R-1018。其中ONDINA、RISELA及PRIMOL油稱作完全非芳族油。

所採用之增塑劑及油之量各自自0 phr至約500 phr(重量份/100重量份嵌段共聚物)、更佳約1 phr至約50 phr、約1 phr至約25 phr、約1 phr至約20 phr或約2 phr至約20 phr且最佳約2 phr至約10 phr變化。

如上文所述，本發明之可固化黏著組合物可(但不一定)含有增塑劑。在組合物確實含有增塑劑之情況下，則組合物包含每100份嵌段三聚物多達約100重量份、較佳約5 pbw至約100 pbw、更佳約10 pbw至約50 pbw之增塑劑。實

際上，三聚物之製造者可將該三聚物與少量增塑劑預摻合。

組合物中亦可存在各種石油衍生之蠟以對熔融狀況之黏著劑賦予流動性且對定形黏著劑賦予可撓性，且用作用於結合纖維素纖維之濕潤劑。術語"石油衍生之蠟"包括具有在約54°C至約107°C範圍內之熔點之石蠟及微晶蠟；以及合成蠟，諸如低分子量聚乙烯或Fisher-Tropsch蠟。本文中所採用之石油衍生之蠟之量自0 pbw至約100 pbw、較佳0 pbw至約15 pbw變化。

應瞭解，如黏性樹脂，在增塑劑及油含有低不飽和度時達成最佳結果。此外，使其芳族含量降至最低亦為較佳。

在某些實施例中，本發明之可固化黏著組合物可另外含有習知添加劑，諸如穩定劑、顏料、填充劑及其類似物，但該組合物應不含不利地影響組合物之黏著密封劑或塗覆特性且尤其其高溫特性之其他添加劑及雜質。

通常將穩定劑及氧化抑制劑添加至可購得之化合物中來保護成份免於在製備及使用黏著組合物期間降解，然而不干擾聚合物之輻射固化。穩定劑之組合通常由於各種聚合物所經受之不同降解機制而更加有效。特定受阻酚、有機金屬化合物、芳族胺、芳族亞磷酸酯及硫化合物適用於此目的。有效類型之此等材料之實例包括酚系抗氧化劑、硫代化合物及參(壬酸化苯基)磷酸酯。

可使用若干類型之抗氧化劑：主要抗氧化劑，如受阻酚；或輔助抗氧化劑，如亞磷酸酯衍生物；或其摻合物。

可購得之抗氧化劑之實例為得自 Ciba-Geigy 之 IRGANOXTM 565(2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪)、得自 Ciba-Geigy 之 IRGANOX 1010(肆-伸乙基-(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫化肉桂酸)甲烷)及得自 Uniroyal 之 POLYGARDTM HR(參(2,4-二第三丁基-苯基)亞磷酸酯)。亦可使用經研發以保護聚丁二烯區段之膠凝之其他抗氧化劑，如得自 Sumitomo 之 SUMILIZERTM GS (2[1-(2-羥基-3,5-二第三戊基苯基)乙基])4,6-二第三戊基苯基丙烯酸酯)；得自 Sumitomo 之 SUMILIZER T-PD(異戊四醇基肆(3-十二烷基硫丙酸酯))；或其混合物。

不對黏著組合物之製備法施加特定限制。因此，可使用任何方法，諸如利用滾筒、Banbury 混合機或 Dalton 捏合機之機械混合法，以藉由使用裝備有攪拌器之熔融釜(如高剪切曲拐式混合機(Z-blade mixer)或單螺桿或雙螺桿擠壓機)進行之加熱及混合為特徵的熱熔融法；或將混配組份傾入合適溶劑中且攪拌，藉此獲得壓敏黏著組合物之均勻溶液的溶劑法。

本發明之黏著劑特別適用於以 100% 含固量熱熔融黏著劑形式製備，因為其在 150°C 至 180°C 之加工溫度下，得到小於十萬厘泊之相對較低之加工黏度及達至數小時之充分適用期。用於加工之較佳方法為如美國專利第 3,984,509 號所揭示之使用擠壓機來混合黏著劑且將其饋入塗覆模中。

可藉由曝露於高能量電離輻射(諸如電子束輻射)或藉由 UV 輻射來固化本發明之組合物。用以實現交聯反應之電

子束輻射或高能量電離輻射可獲自任何合適來源，諸如原子堆、電子槍、調諧變壓加速器、Van de Graaf電子加速器、Lineac電子加速器、電子感應加速器、同步加速器、回旋加速器或其類似物。來自此等源之輻射將產生電離輻射，諸如電子、質子、中子、氘核、 γ 射線、X射線、 α 粒子及 β 粒子。

交聯反應係在室溫下便利地實現，但若需要其可在降低或升高之溫度下進行。在惰性氣氛範圍內實現交聯反應以防止干擾嵌段共聚物(尤其在曝露表面)交聯亦在本發明之精神及範疇內。

此外，交聯可在輻射夾於基板之間之組合物時(諸如在將組合物用作此等基板之間之介面層時)實現。類似地，當交聯反應不在惰性氣氛範圍內進行時，可將脫模紙置放於曝露組合物表面上，接觸且覆蓋該表面。因此，可藉由經由脫模紙或基板輻射使組合物交聯。

產生令人滿意的固化所需之輻射量主要視所採用嵌段共聚物之類型及濃度及存在於組合物中之不飽和度而定。電子束輻射之合適劑量在0.5 Mrad至8 Mrad、較佳約4 Mrad至約8 Mrad且更佳約6 Mrad至約8 Mrad之範圍內。

此外，當設想使用紫外光時，可採用光引發劑，諸如甲基安息香、乙酸安息香酯、二苯甲酮、二苯基乙二酮二甲基-縮酮或乙基蒽醌/4,4-雙(二甲基胺基)二苯甲酮。可與黏著組合物一起採用光引發劑。

本發明之PSA組合物可在使用或不使用任何溶劑(例如熱

熔融)下或以其溶液形式藉助於適當塗佈機塗覆於基底材料(諸如紙或塑料薄膜)上，藉此產生各種類型之壓敏黏著帶或薄片。在不塗覆於基質材料下，亦可將其用作黏著劑或密封劑。

在標記製造期間，使版面原料、壓敏黏著層及釋放襯底之層疊穿過將層疊轉化為商業上適用之標記及標記貼紙(label stock)之裝置。其中該方法包括刀模切割及基質剝離使標記留在釋放襯底上。

應瞭解，本發明之另一態樣係由膠帶、標記或繃帶在包裝冷凍物品(諸如食物、藥物及其類似物)上之用途構成。更特定態樣係由可復位或可移除之膠帶或標記於冷凍物品上之用途構成。

下文中將藉由以下實例更具體地說明本發明，然而本發明並不限於此等特定實施例之範疇。

實例

使用本發明聚合物#1以及比較聚合物A(稱作Kraton Polymers D-1161)及比較聚合物B來製成薄膜。聚合物#1為具有19%之苯乙烯含量、180,000之總分子量、18%之二嵌段含量及33%之乙烯基含量的SIBIS嵌段三聚物。此外，異戊二烯與丁二烯之比率為70:30，且苯乙烯嵌段之分子量共同為10,600。比較聚合物A為具有15%之苯乙烯含量、220,000之總分子量、210,000之異戊二烯嵌段分子量、20%之二嵌段含量及9%之乙烯基含量的SIS嵌段共聚物。此外，比較聚合物B為具有19%之苯乙烯含量、195,000之

總分子量、15%之二嵌段含量及9%之乙烯基含量的SIBS嵌段共聚物。此外，異戊二烯與丁二烯之比率為50:50，且苯乙烯嵌段之分子量共同為10,600。

使用根據下表之經調配組合物製備薄膜：

表 1

組成	phr
聚合物	100
己二醇二丙烯酸酯	10
Drakeol 34(油)	10
Irgacure 651(抗氧化劑)	4

接著將以上薄膜在以下條件下固化：UV源/能量1000 mj/sq-cm歷時15分鐘。所使用之烘箱採用254 nm之波長。固化後，量測含膠量及甲苯中之膨脹。

表 2：含膠量

薄膜	重量 _{初始}	重量 _{乾燥}	含膠量%
聚合物#1	1.5295	0.7719	50.5
比較#A	1.4249	0.7098	49.8
比較#B	1.4142	0.6211	43.9

表 3：甲苯中之膨脹

薄膜	重量 _{初始}	重量 _{乾燥}	甲苯膨脹%
聚合物#1	0.7669	0.7117	106
比較#A	0.9561	0.9026	106
比較#B	0.6554	0.6197	106

十、申請專利範圍：

1. 一種彈性嵌段共聚物，其包含符合以下通式之分子結構：

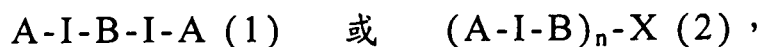


其中各A獨立為主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各I主要為異戊二烯，各B主要為丁二烯，n為等於或大於2之整數，且X為偶合劑之殘基，且其中：

- (i) I與B之重量比在30:70至70:30之範圍內；
- (ii) 該嵌段共聚物之芳族乙烯基化合物含量為14 wt%至45 wt%；
- (iii) 該B嵌段具有30 mol%至60 mol%範圍內之1,2-乙烯基鍵含量；
- (iv) 該A嵌段具有5,000至20,000範圍內之表觀分子量，且該I嵌段與該B嵌段共同具有50,000至200,000範圍內之表觀分子量；且
- (v) $(A-I-B)_n-X$ 之偶合效率在40%至98%之範圍內。
2. 如請求項1之彈性嵌段共聚物，其中該芳族乙烯基化合物主要為聚苯乙烯。
3. 如請求項2之彈性嵌段共聚物，其中該1,2-乙烯基鍵含量大於40 mol%。
4. 如請求項2之彈性嵌段共聚物，其中該I嵌段與該B嵌段共同具有75,000至200,000範圍內之表觀分子量。
5. 如請求項2之彈性嵌段共聚物，其中該聚苯乙烯含量為14%至25%。

6. 一種光可固化組合物，其包含：

- (a) 彈性嵌段共聚物，其包含符合以下通式之分子結構：



其中各A獨立為主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各I主要為異戊二烯，各B主要為丁二烯，n為等於或大於2之整數，且X為偶合劑之殘基，且其中：

- (i) I與B之重量比在30:70至70:30之範圍內；
- (ii) 該嵌段共聚物之芳族乙烯基化合物含量為14%至45%；
- (iii) 該B嵌段具有30 mol%至60 mol%範圍內之1,2-乙烯基鍵含量；
- (iv) 該A嵌段具有5,000至20,000範圍內之表觀分子量，且該I嵌段與該B嵌段共同具有50,000至200,000範圍內之表觀分子量；
- (v) $(A-I-B)_nX$ 之偶合效率在40%至98%之範圍內；

- (b) 以組份(a)及(b)之重量計，1重量%至60重量%之一或多種乙烯系不飽和化合物；
- (c) 以該光可固化組合物之總重量計，0.1重量%至10重量%之一或多種光引發劑或光引發劑系統；及
- (d) 以該總光可固化化合物計，0重量%至40重量%之一或多種助劑。

7. 如請求項6之光可固化組合物，其中組份(a)為以組份(a)與(b)之總重量計20 wt%至98.9 wt%。
8. 如請求項6之光可固化組合物，其中組份(a)為以組份(a)與(b)之總重量計至少40重量%。
9. 如請求項6之光可固化組合物，其中該三嵌段含量存在以組份(a)與(b)之重量計至多40%之含量。
10. 如請求項6之光可固化組合物，其中該彈性嵌段共聚物之該芳族乙烯基化合物主要為芳族乙烯基化合物。
11. 如請求項6之光可固化組合物，其中該彈性嵌段共聚物之該1,2-乙烯基鍵含量大於40 mol%。
12. 如請求項6之光可固化組合物，其中該彈性嵌段共聚物之該I嵌段與該B嵌段共同具有75,000至150,000範圍內之表觀分子量。
13. 如請求項6之光可固化組合物，其中該彈性嵌段共聚物之該芳族乙烯基含量為14%至25%。
14. 一種彈性凸版印刷板，其係由如請求項6之光可固化組合物產生。
15. 一種由光可固化組合物產生之彈性凸版印刷板，該彈性凸版印刷板包含一支撐層、一或多個包含下列各物之光可固化層：

(a) 以組份(a)及(b)之重量計，20重量%至98.0重量%之一或多種包含符合以下通式之分子結構的彈性嵌段共聚物：



其中各A獨立為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各I主要為異戊二烯，各B主要為丁二烯，n為等於或大於2之整數，且X為偶合劑之殘基，且其中：

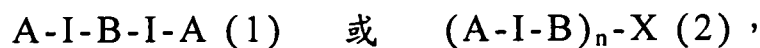
- (i) I與B之重量比在30:70至70:30之範圍內；
- (ii) 該嵌段共聚物之芳族乙烯基化合物含量為14%至45%；
- (iii) 該B嵌段具有20 mol%至90 mol%範圍內之1,2-乙烯基鍵含量；
- (iv) 該A嵌段具有5,000至20,000範圍內之表觀分子量，且該I嵌段與該B嵌段共同具有50,000至200,000範圍內之表觀分子量；且
- (v) $(A-I-B)_nX$ 之偶合效率在40%至98%範圍內；
- (b) 以組份(a)及(b)之重量計，1重量%至60重量%之一或多種乙烯系不飽和化合物；
- (c) 以該光可固化組合物之總重量計，0.1重量%至10重量%之一或多種光引發劑或光引發劑系統；
- (d) 以該總光可聚合組合物計，0重量%至40重量%之一或多種助劑。

16. 如請求項15之彈性凸版印刷板，其中組份(a)為以組份(a)與(b)之重量計20%至98.9%。

17. 如請求項15之彈性凸版印刷板，其中組份(a)為以組份(a)與(b)之重量計至少40%。

18. 一種黏著組合物，其包含具有以下通式之輻射敏感嵌段

共聚物：



其中各A獨立為主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，各I主要為異戊二烯，各B主要為丁二烯，n為等於或大於2之整數，且X為偶合劑之殘基，且其中：

- (i) I與B之重量比在30:70至70:30之範圍內；
- (ii) 該嵌段共聚物之芳族乙烯基化合物含量為14 wt%至45 wt%；
- (iii) 該B嵌段具有30 mol%至60 mol%範圍內之1,2-乙烯基鍵含量；
- (iv) 該A嵌段具有5,000至20,000範圍內之表觀分子量，且該I嵌段與該B嵌段共同具有50,000至200,000範圍內之表觀分子量；
- (v) $(A-I-B)_nX$ 之偶合效率在40%至98%之範圍內。

19. 如請求項18之黏著組合物，其中該黏著組合物為熱熔融黏著劑。

20. 如請求項18之黏著組合物，其中該黏著組合物為壓敏黏著劑。