

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 153/02 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01811895.X

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239662C

[22] 申请日 2001.6.26 [21] 申请号 01811895.X

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 27 [33] US [31] 60/214,765

[86] 国际申请 PCT/US2001/020671 2001.6.26

[87] 国际公布 WO2002/000806 英 2002.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.27

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 J·B·勒沙特 O·J·格欧吉恩

F-X·吉比尔特 G·玛林

K·勒塔斯 R·R·德米

M·O·米尔斯

审查员 梁 爽

[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 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 8 页

[54] 发明名称

具有改进的冲切性能的粘合剂

[57] 摘要

本发明通过使用苯乙烯四嵌段共聚物或五嵌段共聚物提供了一种改进的粘合剂，其中的共聚物在标签生产所采用的冲切条件下降低了弹性行为。

1. 一种包含增粘的苯乙烯嵌段共聚物的粘合剂,其中苯乙烯嵌段共聚物包含苯乙烯含量为 10-27wt%的四嵌段和/或五嵌段共聚物,该粘合剂在 20℃测试时具有如下性能:

(i) 在低于玻璃化转变区域的频率下, 储能模量平台低于 10000Pa;

(ii) 储能模量等于 10000Pa 时的频率大于 0.001rad/s; 和

(iii) 在储能模量为 10000Pa 的频率下损耗系数 Tan δ 为 0.2-1。

2. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中嵌段共聚物的苯乙烯含量为 15-20wt%。

3. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中所述苯乙烯嵌段共聚物是顺序制备的。

4. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中储能模量平台出现在低于 10rad/s 的频率下。

5. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中四嵌段和/或五嵌段共聚物选自 SISI、SISB、SBSB、SBSI、ISISI、ISISB、BSISB、ISBSI、BSBSB 和 BSBSI。

6. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中四嵌段或五嵌段共聚物的分子量为 45,000-250,000。

7. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中四嵌段或五嵌段共聚物的苯乙烯嵌段的分子量为 4,000-35,000。

8. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中四嵌段或五嵌段共聚物的苯乙烯嵌段的分子量为 6,000-20,000。

9. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中四嵌段或五嵌段共聚物的不饱和二烯嵌段的分子量为 10,000-200,000。

10. 根据权利要求 1 的粘合剂, 其中四嵌段或五嵌段共聚物的不饱和二烯嵌段的分子量为 15,000-150,000。

11. 根据权利要求 1 的粘合剂, 含有至少 40wt%的四嵌段和/或五

嵌段共聚物，基于嵌段共聚物的总重量。

12. 根据权利要求1的粘合剂，含有至少 70wt%的四嵌段和/或五嵌段共聚物，基于嵌段共聚物的总重量。

13. 根据权利要求1的粘合剂，其中末端嵌段衍生自不饱和二烯，并且分子量高于衍生自不饱和二烯的中间嵌段。

14. 根据权利要求1的粘合剂，其中所述苯乙烯嵌段共聚物含有衍生自苯乙烯、异戊二烯和丁二烯的嵌段。

15. 根据权利要求1的粘合剂，其用增粘剂增粘，所述增粘剂是烃树脂。

16. 根据权利要求15的粘合剂，其中增粘剂是由含有 5 或 6 个碳原子的二烯和单烯的脂肪族石油衍生物流得到的树脂。

17. 根据权利要求15的粘合剂，其中增粘剂是芳香族树脂。

18. 根据权利要求15的粘合剂，其中增粘剂是芳香族/脂肪族 C₉/C₅树脂。

19. 根据权利要求15的粘合剂，其中所述树脂是氢化树脂。

20. 根据权利要求1的粘合剂，其用增粘剂增粘，并且所述增粘剂是松香酯和/或多萜烯。

具有改进的冲切性能的粘合剂

发明领域

本发明涉及特别适用于标签和胶带生产中的弹性体或橡胶基压敏粘合剂组合物。

背景技术

标签生产过程中，将面料、压敏粘合剂层和释放衬层例如涂覆了硅氧烷的纸的层压物通过一设备，该设备将该层压物转变为商业上有用的标签和标签坯料。该转变操作过程涉及印刷、冲切、使标签留在释放衬层上的基质剥离、边缘冲孔(hole punching)、穿孔(perforating)、扇形折叠、切割等。重要的是，切开工序要切断面料和粘合剂层，但是不能在释放衬层上切出凹痕。在背衬片材上制备一系列标签包括围绕标签切开以及除去两标签之间的材料(基质)同时要留下标签本身粘附在背衬片材上。重要的是，冲切机械要在工作速度下干净利索地切断。这些应用中的粘合剂被复配以具有适当的粘弹性和粘合剂性能，以使它们能够涂覆到释放衬层或面料背面并在剥离后留在标签上并具有所需要的粘合力。但是这些性能使得粘合剂膜难以切开或切断。它们使冲切困难和不连贯，并引起粘合剂拉丝和沉积在切割刀具上。

冲切涉及将层压物一直切到释放衬层表面上。其它工序涉及完全切透标签层压物，并包括冲孔、穿孔和切割，特别是在平的片材上。

将层压物转变为最终产品例如标签的成本是多个加工操作速率的函数。线速度取决于是否包括印刷步骤。如果没有印刷步骤例如计算机标签，速度能够达到300m/min。否则，速度一般为50-100m/min。尽管所有的层压物层都影响可变成本，但粘合剂层可能限制可变成本。粘合剂层的粘弹性产生该限制——它的高弹性将阻止它在冲切过程中从冲切线流走，并且也促进了它在冲切过程中转移到刀刃上。高的粘

合剂弹性还引起粘合剂拉丝，这将在将不需要的面料在冲切之后除去时阻碍基质剥离。高的弹性还促进了粘合剂层在切断后重新连接。

实现好的可转变性不一定非要牺牲优异的粘合性能。粘合剂必需复配以使用需要。重要的粘合剂性能包括在各种温度以及各种基质例如聚合物、纸、玻璃和钢表面上的剥离粘性、粘着性、剪切和粘度。好的通用粘合剂可能仅仅因为该粘合剂难以干净地切断而具有差的可转变性。粘合剂可能粘结到冲模或刀刃上。此外，在一定速度范围内，利用特定粘合剂可能造成基质的断裂，尽管存在在断裂速度的两个端值速度之一下可能出现成功的基质剥离的事实。本发明的目的之一是提供粘合剂体系，其中该粘合剂具有好的冲切性能并且其中基质能够在整个工作速度范围内成功地剥离。

一般的标签粘合剂是由丙烯酸聚合物乳液制成的，该乳液可以通过烃或天然树脂增粘剂增粘。尽管这些粘合剂具有好的冲切性能，但是它们需要处理大量液体以及随后液体的去除。因此，优选热熔胶。低温下，丙烯酸基粘合剂比热熔胶体系的性能更差。此外，热熔胶可以在更快的线涂布速度下使用，在更宽的温度范围内具有更高的粘着性并且能够在潮湿环境下使用。

热熔压敏粘合剂体系是公知的，并由增粘的热塑性弹性体例如苯乙烯嵌段共聚物组成。例如，含有聚苯乙烯和聚丁二烯嵌段和/或聚异戊二烯嵌段的苯乙烯嵌段共聚物是已知的。这些材料一般以纯的三嵌段（有时称为 SIS 和 SBS 共聚物）和二嵌段（有时称为 SI 和 SB 共聚物）获得。这些材料也可以以二嵌段和三嵌段材料的混合物（有时称为 SIS + SI 和 SIS + SB）获得。这些材料的实例包括 Dexco 和 Kraton Polymers 出售的弹性体。

将二嵌段/三嵌段混合物作为弹性体组分用在热熔压敏粘合剂中是已知的。还已知粘合剂性能和粘度可以通过改变二嵌段与三嵌段的比例、改变苯乙烯含量、改变聚合物分子量以及改变聚合物内部的嵌段分子量来控制。已经使用的材料的实例是 KARTON™ D 1113，它含有 16% 的苯乙烯和 56% 的二嵌段；Nippon Zeon 出售的 QUINTAC™ 3433，

它含有 55% 的二嵌段和 17% 的苯乙烯；VECTOR™ 4114，含有 42% 的二嵌段和 17% 的苯乙烯；以及 VECTOR™ 4113，含有 20% 的二嵌段和 17% 的苯乙烯。VECTOR™ 4113 和 VECTOR™ 4114 是 Dexco 产品。尽管这些材料当被增粘时具有好的粘合性能并且能够用于生产标签的热熔胶中，但是它们缺乏最佳的冲切性能。此外，它们的低温粘合性能不是最好的。

美国专利 5,663,228 涉及改进标签粘合剂的冲切性能。但是所提供的技术方案复杂，需要两种具有特定玻璃化转变温度的特殊嵌段共聚物树脂，并且需要选择增粘树脂，当增粘树脂与两种嵌段共聚物混合时，该增粘树脂增加了这两种嵌段共聚物的玻璃化转变温度之间的差值。用于美国专利 5,663,228 的粘合剂混合物中的苯乙烯共聚物的实例是购自 Fina 的 FINAPRENE™ 1205，和购自 Kraton Polymers 的 KRATON™ 1107。

美国专利 5,412,032 涉及能够改善标签冲切性能的线形 SIS 三嵌段/二嵌段共聚物。这是利用苯乙烯含量为 18 - 24wt%，聚苯乙烯嵌段的分子量为 25000 - 35000，整个分子量为 280000 - 520000，偶合率为 20% - 40% 的嵌段共聚物实现的。偶合率相当于整个共聚物的三嵌段含量。

美国申请序列号 60/214,308 描述了具有改进的冲切性能的粘合剂体系，是通过优化二嵌段/三嵌段混合物得到的。现在我们已经发现，这些改进的性能可以通过四嵌段和/或五嵌段聚合物得到，因此能够在一个聚合反应中完成。

意识到热熔冲切性能必须提高，我们分析了冲切过程的机械和物理因素。

令人惊奇地，冲切涉及相对低的变形速率并且涉及将粘合剂推向切割线的边缘，而不涉及锋利的切开动作。在成功的冲切中，粘合剂在经受刀的作用时必须蠕变，从切割点移开，并且没有沿着切割线重组。

鉴于上述观点，我们发现，对于好的冲切来说，苯乙烯四嵌段或

五嵌段共聚物粘合剂应当满足下述标准:

- 室温下, 在低于玻璃化转变的频率区域内 (一般 $<10\text{rad/s}$), G' 随着频率单调降低, 一直降低到最低频率下的恒定储能模量平台。在所述频率下, 储能平台模量优选低于 10000Pa , 更优选低于 7000Pa , 最优选低于 4000Pa 。

- G' 的值为 10000Pa 的频率优选高于 0.001rad/s , 更优选高于 0.005rad/s , 并且最优选高于 0.01rad/s 。

- 在于 20°C 测得的储能模量值为 $10,000\text{Pa}$ 的频率下, 损耗系数 $\text{Tan}\delta$ (定义为 G''/G') 优选为 $0.2-1$; 更优选为 $0.4-1$; 最优选为 $0.6-1$ 。

冲切过程中令人惊奇地低的变形率以及冲切过程中需要粘合剂流动一起解释了水基丙烯酸粘合剂比它们的三嵌段 (例如 SBS 或 SIS) 相应物表现更好的原因。这两个体系分别是冲切性能好与坏的好的实例。

在一定温度下, 热熔胶的粘弹行为一般由两个动态模量, 称作 G' 和 G'' 来决定: 损耗模量 G'' 表示粘性行为, 储能模量 G' 表示弹性行为。 G'' 和 G' 的比例称作损耗系数 $\text{Tan}\delta$ 。

冲切机理将粘合剂推离切割线而不是锋利地切开的发现要求一种更低弹性的粘合剂, 这样它就能永久地从切割线上移开。由于在冲切过程中刀非常小的垂直速度, 重点应当放在低频行为上。

丙烯酸体系的动态力学分析确实地表明, 储能模量 G' 随着频率连续地降低, 表明在低频时没有恒定平台。同时, 在低频时损耗模量 G'' 相对高, 基本上重叠了 G' 。如图 3 所示, 这加强了粘合剂在应力下永久变形和流动的趋势。另一方面, 纯三嵌段粘合剂的类似分析显示了在低频区域的恒定且相对高的平坦模量 $G' (>10000\text{Pa})$, 远远高于损耗模量 G'' 。这反应了该粘合剂从冲切过程中的变形恢复的不利倾向。

附图的简要描述

图 1 说明了一个典型的冲切过程。

图 2 模拟了冲切过程: 1 是纸, 2 是释放涂层, 3 是粘合剂层, 4 是标签坯料, 5 是沿逆时针方向切割的冲切刀刃。该模拟图显示当刀

使纸变形切断纸时，切割线下的粘合剂如何被推开而不是切开。因此，粘合剂越容易流动并且弹性越低，切割就越容易和越干净利索。

图 3 显示了 G' 和 G'' 对频率的图。

图 4 显示了对比例 1 的 G' 和 $\tan\delta$ 对频率的图。

图 5 显示了实施例 2 的 G' 和 $\tan\delta$ 对频率的图，与对比例 1 的图重叠。

图 6 显示了实施例 3 的 G' 和 $\tan\delta$ 对频率的图，与对比例 1 的图重叠。

图 7 显示了实施例 4 的 G' 和 $\tan\delta$ 对频率的图，与对比例 1 的图重叠。

图 8 显示了实施例 5 的 G' 和 $\tan\delta$ 对频率的图，与对比例 1 的图重叠。

发明概述

一方面，本发明提供了包含增粘的苯乙烯嵌段共聚物的粘合剂，其中所述共聚物包含苯乙烯含量为 10 - 27wt % 的四嵌段和/或五嵌段共聚物。当从面料切到层压物释放衬层时，所述粘合剂实现干净的粘合剂层的断裂。同时，该粘合剂不管是在室温还是在低温下都具有优异的粘合性能。该粘合剂特别适用于标签中，可以作为热熔胶来涂覆。

在标签粘合剂中使用苯乙烯四嵌段和/或五嵌段共聚物橡胶，改善了冲切性能。这允许用一种聚合物代替混合物。而且，这些四嵌段和/或五嵌段共聚物的使用提供了具有改善的低温性能的粘合剂。现在我们已发现，这些共聚物中的一些提供了冲切性能和粘合性能的理想组合。因此，这使得可以生产用于胶带和标签制造中的改进的热熔胶。

发明详述

用于本发明的四嵌段和/或五嵌段共聚物优选由苯乙烯嵌段 (S)、聚异戊二烯嵌段 (I) 和/或聚丁二烯嵌段 (B) 组成。有用的嵌段共聚物的实例包括 SISI、SISB、SBSB 和 SBSI 四嵌段共聚物和 ISISI、ISISB、BSISB、ISBSI、BSBSB 和 BSBSI 五嵌段共聚物。

四嵌段和/或五嵌段共聚物单独使用或者与其它聚合物，特别是其它苯乙烯嵌段共聚物例如二嵌段和三嵌段共聚物混合使用。

所述嵌段共聚物含有苯乙烯和丁二烯和/或异戊二烯。为了得到好的冲切性能，应当控制聚合物的乙烯基芳烃（一般是苯乙烯）含量。类似地，某些实施方案具有 10wt% 或更多的乙烯基芳烃含量；还有其它的实施方案具有 15wt% 或更高的乙烯基芳烃含量。乙烯基芳烃含量应当为或低于 27wt%，或者可以为或低于 20wt%，或者为或低于 18wt%。

分子量是数均分子量，并且是通过凝胶渗透色谱（GPC）以 g/mol 为单位测试的，其中 GPC 系统经过适当校正，例如利用已知分子量的类似聚合物作为标准物。

某些嵌段共聚物实施方式具有下述性能：

- i) 整体上最小的苯乙烯含量大于 10wt%，或者大于 12wt%，
- ii) 整体上最大的苯乙烯含量为 27wt%，或者为 20wt%，
- iii) 四嵌段和/或五嵌段的最小含量为嵌段共聚物总含量的至少 40wt%，或者至少 70wt%。

本发明橡胶的某些实施方式是 100% 的四嵌段和/或五嵌段共聚物。某些实施方式中，选择条件以使存在的任何二嵌段和/或三嵌段聚合物中含有 16 - 20wt% 的苯乙烯。

某些实施方式中所用的苯乙烯四嵌段和/或五嵌段共聚物的数均分子量为 45,000-250,000，或者为 100,000-170,000。本发明橡胶所要求的性能决定了共聚物嵌段分子量的选择。苯乙烯嵌段的分子量至少为 4000，或者至少为 6000 或 8000 g/mol，并且最大为 35,000，或者最大为 20,000 g/mol。一般来说，至少 4000 的苯乙烯嵌段分子量提供了适当的保持力(holding power)、剪切性能和粘结强度。另外，低于 35,000 的分子量一般也在具有适当压敏性的同时给出充足揉曲的粘合。在一些实施方式中，丁二烯和/或异戊二烯嵌段的分子量至少为 10,000 g/mol，并且最大为 200,000，或者至少为 15,000 并且最大为 150,000，或者至少为 20,000 并且最大为 80,000 g/mol。分子量大于 10,000 的不饱和二烯嵌段一般提供了具有好的剪切性能的更强的聚合物。分子量低于 200,000 的不饱和二烯嵌段一般更容易加工。当使用 SISI、SISB、SBSI 或 SBSB 聚合物时，两个不饱和二烯嵌段的分子量可以不同。其中内嵌段的 M_w 比末端嵌段的 M_w 小的聚合物是特别有用的。某些本发明共聚物中，内部不饱和嵌段的分子量为 20,000-70,000，或者为 25,000-50,000，而当外嵌段为 B 嵌段时，其分子量大于 40,000，或者大于 60,000，当外嵌段为 I 嵌段时，其分子量大于 55,000，或者大于 75,000。

当橡胶含有其它嵌段聚合物时,优选为 SI 嵌段聚合物。如果存在三嵌段共聚物,一些实施方式选择 M_w 至少为 50,000。或者,三嵌段的 M_w 至少为 100,000 g/mol,且最大为 300,000 g/mol,或者最大为 180,000g/mol。此外,二嵌段材料的 M_w ,特别是 SI 二嵌段共聚物的 M_w 至少为 60,000,或者至少为 70,000 或 80,000g/mol,并且最大为 150,000,或者最大为 140,000 或 110,000g/mol。在一些实施方式中,SI 嵌段共聚物应占总共聚物的至少 60wt%,或者 70wt%,或者 75wt%,并且最多占总共聚物的 85wt%,或者 80wt%。当二嵌段材料是 SB 共聚物时,一些实施方式中的 M_w 为 50,000-150,000,或者 65,000-110,000 或者 70,000-90,000g/mol。一些实施方式中,SB 嵌段共聚物占总嵌段共聚物的至少 45 或 60wt%,并且最多占总嵌段共聚物的 80 或 75wt%。

本说明书中,分子量是指通过聚苯乙烯校正的凝胶渗透色谱测试的峰值分子量(GPC,有时称作尺寸排阻色谱)。使用市售聚苯乙烯校正标准物,共聚物的分子量是根据 Runyon 等, J. Applied Polymer Science, 第 13 卷,第 359 页(1969)以及 Tung, L H J, Applied Polymer Science, 第 24 卷,第 953 页(1979)进行了校正。

GPC 测试使用 Hewlett-Packard 1090 型色谱仪,安装有 1047A 折光率检测器和四个填充有 5 μ m 颗粒的 300mm $\times$ 7.5mm Polymer Laboratories SEC 柱子。这些柱子中,有两个柱子是 10⁵Å 孔大小,一个是 10⁴Å 孔大小,一个是混合的孔大小。载体溶剂是流速为 1ml/min 的 HPLC 级四氢呋喃(THF)。柱子和检测器的温度为 40℃,运行时间为 45 分钟。

这些聚合物体系中,下述流变性能也是希望的。 G' 在低于 T_g 区的频率下随着频率单调地降低。损耗系数 $\tan\delta$ 优选为 0.2-1,储能模量平台在低频下应基本上恒定。这些性能说明在图 3 中,该图是基于丙烯酸和三嵌段共聚物的粘合剂体系的 G' 和 G'' 的 log/log 图。该图显示了丙烯酸粘合剂体系的 G' 和 G'' 如何基本上重叠,而基于 SIS 三嵌段的粘合剂体系在低频下 G' 和 G'' 如何分开。

四嵌段和/或五嵌段共聚物是通过任何适当的聚合技术例如自由

基聚合或 Zeigler 型催化剂聚合来制备。其中嵌段是顺序生成的聚合体系比其中两个或多个预先生成的嵌段偶合在一起的聚合体系更优选。聚合物相继形成容许嵌段分子量的更大变化，它特别适用于其中内聚二烯嵌段分子量明显低于外聚二烯嵌段的分子量的聚合物。

以前提出的一些体系（即利用含有不同嵌段的橡胶混合物，例如 SIS 三嵌段和 SB 二嵌段共聚物的混合物）的突出问题是橡胶在宽的温度范围内缺乏相容性。这负面地影响了特别是低温下的粘合性能。如果不同嵌段是在同一分子内，如 SISB 四嵌段共聚物，该问题就能显著降低并且粘合性能也得到提高。这些分子更容易顺序形成而不是通过偶合预先形成的二嵌段物质来形成。

本发明粘合剂的增粘添加剂是根据所使用的具体橡胶而选择的。但是大多数增粘剂都可以使用。优选的增粘剂是由含有 5 或 6 个碳原子的二烯和单烯的脂肪族石油衍生物物流得到的树脂。增粘剂的范围是从室温下一般为液体的物质到室温下一般为固体的物质。这些树脂通常含有 40wt% 或更多的聚合二烯。该二烯一般是 1,3-戊二烯和/或异戊二烯。有用的增粘剂包括 Exxon Mobil Chemical 生产的软化点为 91℃ 的 ESCOREZ™，Hercules 生产的 PICCOTAC™ 以及 Goodyear 生产的 WINGTACK™ 树脂系列（用数字指明软化点）例如 WINGTACK™ 95，它是软化点为约 95℃ 的固体树脂，以及 WINGTACK™ 10，它是软化点大约为 10℃ 的液体树脂。

其它合适的增粘剂包括氢化或非氢化的树脂例如芳族/脂肪族树脂。一个实例是芳香族/脂肪族 C₉/C₅ 树脂。如 ExxonMobil Chemical 生产的 ECR373 或 ESCOREZ™ 2520。也可以使用氢化的多环树脂（一般是二环戊二烯树脂例如 ExxonMobil Chemical 生产的 ESCOREZ™ 5300, 5320, 5340 和 5380）和类似物。也可以使用氢化的多环芳族改性树脂例如 ExxonMobil Chemical 生产的 ESCOREZ™ 5690, 5600 和 5620。也可以使用其中相当大部分（如果不是全部的话）的苯环被转变为环己烷环的氢化芳族树脂，例如 Hercules 生产的 REGALREZ™ 系列树脂如 REGALREZ™ 1018, 1033, 1065, 1078 和 1126 以及 REGALITE™ R-100, 和 Arakawa

Chemical 生产的 ARKON™ 树脂系列如 ARKON™ P-85, P-100, P-115 和 P-125。

与聚异戊二烯和聚丁二烯相相容并且与聚苯乙烯末端嵌段一定程度相容的松香酯、多萜烯和其它增粘剂也可以加入。其它添加剂包括增塑剂油例如 Shell 生产的 SHELLFLEX™ 371, 和 Witco 生产的 KAYDOL™ 矿物油, 它们可溶于聚异戊二烯相和聚丁二烯相。

以增粘剂和共聚物的总重量计, 增粘剂的含量可以为 50wt%, 或者 60wt%。其含量可以高达 80wt%, 或者高达 70wt%。反过来, 以增粘剂和共聚物的总重量计, 嵌段共聚物的含量可以为 20wt%, 或者 30wt%, 并且可以高达 50wt%, 或者高达 45wt%。在某些实施方式中, 树脂添加剂优选是一般为固体的增粘剂例如 ESCOTEZ™ 1310 LC 和一般为液体的增粘剂例如 WINGTACK™ 10 或增塑剂油例如 SHELLFLEX™ 371 的混合物。

增粘剂, 也称作烃树脂或石油树脂是公知的, 一般是通过多种原料的 Friedel-Crafts 或热聚合方法制成的, 所述原料可以是纯的单体原料或者是含有多种不饱和物质的混合物的炼油厂物流。一般来说, 原料越纯, 越容易聚合。例如, 纯苯乙烯、纯 α -甲基苯乙烯和这些化合物的混合物比 C_8/C_9 炼油厂物流更容易聚合。同样, 纯的或浓缩的 1,3-戊二烯比 C_4-C_6 炼油厂物流更容易聚合。但是这些纯单体比炼油厂物流制备费用更高, 所述的炼油厂物流经常是大量炼油的副产物。

脂肪族烃树脂可以通过含有 C_4 、 C_5 和 C_6 链烷烃、烯烃和二烯烃的裂解石油原料, 也称作“ C_5 单体”的阳离子聚合来制备。这些单体物流是由可阳离子聚合的单体例如丁二烯、1,3-戊二烯(间戊二烯)以及环戊烯、戊烯、2-甲基-2-丁烯、2-甲基-2-戊烯、异戊二烯、环戊二烯和二环戊二烯组成。一般将炼油厂物流通过分馏和去除杂质纯化来得到这些原料。

利用 Friedel-Crafts 催化剂例如无载体路易斯酸(例如三氟化硼(BF_3)、三氟化硼络合物、三氯化铝($AlCl_3$)或烷基铝卤化物特别是烷基铝氯化物)来催化聚合。除了活性组分之外, 原料中不可以聚合的组分包括可以与不饱和组分共馏的饱和烃, 例如戊烷、环戊烷或 2-

甲基戊烷。这种单体原料可以与其它 C_4 或 C_5 烯烃或二聚体共聚。该原料应当经过纯化（一般是通过分馏）来除去对聚合反应有副作用或者使最终树脂产生不希望的颜色或不饱和物质，例如异戊二烯。一般来说， C_5 脂肪族烃树脂是利用1,3-戊二烯浓缩物流合成的，该浓缩物流是经过分馏富集来增加1,3-戊二烯含量并降低难以聚合的烯烃和二烯含量。

一般来说，原料流包括至少20wt%，或者30wt%，或者50wt%的单体和高达80wt%，或者70wt%或者30wt%的溶剂。该溶剂可以是芳香族的，也可以是脂肪族的。也可以使用芳族和脂肪族溶剂的混合物，并且溶剂也可以循环使用。该溶剂可以是不能聚合的原料组分。

原料流可以包括至少 C_4 - C_6 的单体，通过在 100°C - 160°C 加热和分馏，可以从中除去环戊二烯和甲基环戊二烯组分。该单体可以包括异丁烯、丁二烯、2-甲基-2-丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、2-戊烯、环戊烯、异戊二烯、环己烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、异戊二烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、环戊二烯和二环戊二烯中的至少一种。

根据另一方面，原料流可以包括至少30wt%，或者50wt%的如上所述的 C_5 单体，和至少5wt%，或者15wt%的共原料，所述共原料包括纯单体、 C_9 单体和萜烯中的至少一种。同样，原料流可以包括高达95wt%，或者高达85wt%的如上所述的 C_5 单体，和高达70wt%，或者高达50wt%的共原料，所述共原料包括纯单体、 C_9 单体和萜烯中的至少一种。

所述原料还可以含有芳族烯烃例如苯乙烯、茚、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、茚、取代的茚例如甲基茚、乙烯基甲苯和它们的衍生物。芳族烯烃的含量一般至少为1wt%，并且最高达50wt%，或者高达30wt%，或者10wt%。

聚合可以是连续的或者是间歇法。间歇法反应时间一般至少为30分钟，或者60分钟，并且不超过8小时，或者4小时。聚合温度为至少 -50°C 至 150°C ，或者为 -20°C 至 100°C 。反应温度明显地影响树脂性能。在更低的反应温度下制成更高分子量和高软化点的树脂。聚合可

以通过从烃树脂中除去催化剂而终止，例如通过过滤。烃树脂可以从含有催化剂的固定床反应器中移出。可以将烃树脂汽提来除去未反应的单体、溶剂和低分子量低聚物。这些未反应单体、溶剂和低分子量低聚物可以循环使用。

单体原料可以同作为链转移剂的 C_4 或 C_5 烯烃或二聚体一起共聚。可以加入高达 40wt%，或者高达 20wt% 的链转移剂，以得到比单独使用单体所制备的树脂具有更低的分子量和更窄的分子量分布的树脂。链转移剂终止聚合物链的生长，这样生成聚合物引发点。在这些反应中作为链转移剂的组分包括但不限于异丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯或这些单体的二聚体或低聚物。链转移剂可以以纯物质形式或者以溶剂中稀释的形式加入到反应中。

一般使用芳族溶剂例如甲苯、二甲苯或轻芳族石油溶剂。这些溶剂可以是新鲜溶剂或者是从流程中循环的。溶剂一般含有低于 200ppm 的水，或者低于 100ppm，或低于 50ppm 的水。

一般来说，所得树脂的数均分子量 (M_n) 至少为 400，重均分子量 (M_w) 至少为 500，Z 均分子量 (M_z) 至少为 700，以 M_w/M_n 表示的多分散性 (PD) 至少为 1.5，其中 M_n 、 M_w 和 M_z 是通过凝胶渗透色谱测定的。类似地，树脂的数均分子量 (M_n) 最高达 2000，重均分子量 (M_w) 最高达 3500，Z 均分子量 (M_z) 最高达 15000，以 M_w/M_n 表示的多分散性 (PD) 最高达 4。

当使用氢化树脂时，可以通过熔融树脂或树脂溶液基方法，通过分批方法或者更通常地通过连续方法进行氢化。一般使用基于第 6、8、9、10 或 11 族元素的负载的单金属和双金属催化剂进行烃树脂的氢化。催化剂例如负载的镍（例如负载在氧化铝上的镍、木炭上的镍、二氧化硅上的镍、硅藻土上的镍等）、负载的钯（例如负载在二氧化硅上的钯、木炭上的钯、氧化镁上的钯等）以及负载的铜和/或锌（例如负载在氧化铜和/或氧化镁上的铜铬铁矿，氧化铝上的铜和锌等）是好的氢化催化剂。载体材料一般由多孔无机耐火氧化物例如二氧化硅、氧化镁、二氧化硅-氧化镁、氧化锆、二氧化硅-氧化锆、氧化钛、二氧

化硅-氧化钛、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-硅酸盐等组成，其中非常优选含有 γ -氧化铝的载体。优选载体基本上不含结晶分子筛材料。上述氧化物的混合物也是预料之中的，特别是均相混合物。本发明中有用的载体材料是美国专利 4,686,030, 4,846,961, 4,500,424 和 4,849,093 中公开的那些载体。有些实施方式选择氧化铝、二氧化硅、碳、MgO、TiO₂、ZrO₂、FeO₃或它们的混合物作载体。

用于催化氢化烃树脂的任何公知方法都可以使用，特别是 US 5,171,793, US 4,629,766, US 5,502,104 和 US 4,328,090 及 WO 95/12623 中的方法。通用的氢化条件包括：反应温度为 100℃ - 350℃，氢气压力为 5atm(506kPa)-300atm(30390kPa)，例如 10 - 275atm (1013 kPa - 27579 kPa)。有些实施方式选择的氢化温度为 180℃ - 320℃。这些或其它实施方式选择的压力为 15195kPa-20260kPa 的氢气。标准条件下 (25℃, 1atm(101kPa)压力)，加入到反应器中的氢气与原料的体积比一般可以为 20 - 200。对于水白色树脂的制备，选择 100 - 200。

用于树脂氢化的另一种合适方法公开在 EP0082726 中。该文献公开了利用在 γ -氧化铝载体上的镍-钨催化剂的石油树脂的催化氢化或热氢化，其中氢气压力为 $1.47 \times 10^7 - 1.96 \times 10^7$ Pa, 温度为 250℃ - 330℃。热氢化通常在 160℃ - 320℃、 $9.8 \times 10^5 - 11.7 \times 10^5$ Pa 的压力下进行，时间一般为 1.5-4 小时。氢化后，可以将反应器混合物闪蒸和进一步分离来回收树脂。可以利用蒸汽蒸馏来除掉低聚物，优选在不超过 325℃ 的温度下。

一些实施方式选择包含在一种或多种钼、钨、氧化铝或二氧化硅载体上镍和/或钴的催化剂。这些或其它实施方式选择在载体上的 2 - 10wt%的氧化镍和/或氧化钴。制备后，载体含有 5 - 25wt%的氧化钨或氧化钼。或者，催化剂含有 4 - 7wt%的氧化镍和 18 - 22wt%的氧化钨。这种方法以及适当的催化剂更详细地描述在美国专利 5,820,749 中。

在另一个实施方式中，氢化可以利用美国专利 4,629,766 中描述的方法和催化剂完成。特别是，使用负载在 γ -氧化铝上的镍-钨催化

剂。

本发明的压敏粘合剂配方具有优异的低温和室温性能以及好的冲切性能的同时,它们也可以提高高温性能。这可以通过例如电子束(EB)和紫外光(UV)辐射的交联和化学交联技术来达到。如果采用增粘添加剂,该增粘添加剂应当基本上是饱和的,以使所有的固化能量用于交联粘合剂的弹性体组分。

粘合剂配方中还可以含有公知的添加剂,例如防粘连剂、抗静电剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、中和剂、润滑剂、表面活性剂和/或成核剂。这些添加剂可以包括二氧化硅、二氧化钛、聚二甲基硅氧烷、滑石、染料、蜡、硬脂酸钙、碳酸钙、炭黑和玻璃珠。

本发明粘合剂可以用作压敏粘合剂、热熔胶或压合式粘合剂,并应用于例如胶带、标签、纸浸渍、用于包括木制品、包装、书籍粘合或一次性用品的热熔胶、密封剂、橡胶化合物、管道包缠、地毯背衬、压合式粘合剂,道路标记或轮胎胶料之类的应用。它们特别适用于作为胶带和标签的热熔压敏粘合剂,在这些应用中它们改善了冲切性能。

下面的实施例说明了本发明,但决不限定本发明。

通过将嵌段共聚物与增粘树脂在 300ml 实验室 Z 叶片式混合器中于 145℃ 下混合而制成热熔压敏粘合剂。混入少量酚类抗氧化剂来防止混合过程中粘合剂的降解。总混合时间大约为 70 分钟。

使用 ExxonMobil Chemical 生产的 ESCOREZ™ 1310 和 ECR373 和 Goodyear 生产的 WINGTACK™ 10 作为增粘剂。

利用 Brookfield 粘度计,根据基于 ASTM D 3236-88 的方法测定最终混合物的粘度。

165℃ 下,利用带有用于熔融粘合剂复配物的缝隙式口模的 Acumeter 实验室涂布器,以大约 20g/m² 的涂布量将本发明的压敏粘合剂涂覆在硅氧烷涂覆的纸上。根据工业实践,通过将涂层从硅氧烷涂覆的纸释放基质上转移到 80g/m² 的仿羊皮纸面层基质上进行层合。

根据 FINAT, P.O. Box 85612 NL-2508 CH The Hague 出版的下述测试方法评价粘合剂性能。

FTM 1 用于 180°下的剥离粘合

FTM 9 用于互扣粘着性测试

FTM 7 用于抗剪强度

在 60℃和 70℃下老化 1 周和 2 周后, 通过比较纸面层基质白度评价迁移。白度是利用 Hunterlab 分光光度计评价的。

20℃下的动态流变性能是在 Rheometric Scientific, Piscataway, New Jersey 制造的 RDAII 和 SR-500 仪器上测试的。前者能够达到 10^{-2} -100rad. s⁻¹ 的频率和低于 20℃的温度(低到-70℃), 以达到更高频率下得到的玻璃化区。SR-500 仪器室温下覆盖 10^{-5} -100rad. s⁻¹ 的频率, 被用于端区(更低频率)。我们在所有试验中使用板-板几何结构。板-板固定的直径(25mm-5mm)随着温度的降低而降低, 以维持可测试极限之间的实际流变仪转矩。扫频是在完全在线性粘弹区域内的变形量下进行。为了使可以达到的试验频率范围加宽, 要小心地应用时间-温度叠合作用。在 1×10^{-4} 至 1×10^2 频率内的测试是在 20℃下进行的, 而更高频率下的测试采用更低的温度, 并将测试外推到 20℃。这样做是因为高温下可能发生相结构的变化。

为了确保在无气泡的样品上进行试验, 将样品在大约 90℃和初级真空下脱气过夜。然后, 在系统地低于混合温度(145℃)的温度下, 压模成型出适当直径的盘形物。

对比例 1

用 31% 的纯三嵌段共聚物、27% 的 WINGTACK 10 和 42% 的 ESCOREZ 1310 制备了热熔胶配方。所得热熔胶表现出下述性能。

Brookfield 粘度 (175℃ - mPa.s)	7500
<u>180°剥离强度 - N/25mm</u>	
室温 - 玻璃	35.0cf
3℃ - 玻璃	26.5cf
室温 - 聚乙烯	20.5cf
3℃ - 聚乙烯	19.0cf
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的玻璃	25.0cf
- 3℃下的玻璃	16.5pt
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的聚乙烯	16.0
- 3℃下的聚乙烯	4.2j
<u>剪切 - 室温 - 小时</u>	
钢 - 25*25mm-1kg	>150
迁移 - % 反射率	
60℃下 1 周	90
70℃下 1 周	85.5

pt 表示纸撕破

cf 表示内聚失效

af 表示粘合失效

j 表示突然断开

动态流变性能表示在图 4 中。可以看出, 低频下的平坦模量是 18000pa, 即>10000Pa。

该热熔胶表现出差的冲切行为。

实施例 2

在其中加入了 0.4wt%的 Irganox 1076 的含有 31wt%的聚合物、27wt%的 WINGTACK 10 和 42%的 ESCOREZ 1310 的热熔组合物中使用

SISI 四嵌段共聚物，所述共聚物中各嵌段的分子量分别为 12,400, 60,000, 12,400 和 70,000，其总苯乙烯含量为 16wt%。所得热熔组合物表现出下述性能：

Brookfield 粘度 (175℃ - mPa.s)	9800
<u>180°剥离强度 - N/25mm</u>	
室温 - 玻璃	33.3pt
3℃ - 玻璃	22.8pt
室温 - 聚乙烯	24.8pt
3℃ - 聚乙烯	19.8pt
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的玻璃	29.9cf
- 3℃下的玻璃	14.0pt
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的聚乙烯	18.9af
- 3℃下的聚乙烯	12.7pt
<u>剪切 - 室温 - 小时</u>	
钢 - 25*25mm-1kg	42.1
<u>迁移 - % 反射率</u>	
60℃下 1 周	87.3
70℃下 1 周	81.9

pt 表示纸撕破

cf 表示内聚失效

af 表示粘合失效

动态流变性能表示在图 5 中，该图中将该实施例与对比例 1 进行了比较。可以看出，低频下的平坦模量为 8000Pa，低于对比例的。G' 在 0.006rad/s 频率下的值为 10000Pa，此时 Tanδ 等于 0.2。

这种降低的弹性行为（平坦模量更低，损耗系数 Tanδ 更高）表明，

该聚合物将有利于冲切操作。

实施例 3

一种 SISI 四嵌段共聚物，其中各嵌段分子量分别为 10,330-30,450-10,330-91,400，总苯乙烯含量为 14wt%。用 41% 的上述聚合物、18wt% 的 WINGTACK 10 和 41% 的 ESCOREZ 1310 制备了一种热熔组合物，其中加入了 0.4wt% 的 Irganox 1076。所得热熔组合物表现出下述性能：

Brookfield 粘度 (175℃ - mPa.s)	26600
<u>180°剥离强度 - N/25mm</u>	
室温 - 玻璃	27.3cf+pt
3℃ - 玻璃	25.3pt
室温 - 聚乙烯	25.0cf+pt
3℃ - 聚乙烯	22af
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的玻璃	37.8cf
- 3℃下的玻璃	16.6pt
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的聚乙烯	19.1af
- 3℃下的聚乙烯	5.3j
<u>剪切 - 室温 - 小时</u>	
钢 - 25*25mm-1kg	31-84cf
迁移 - % 反射率	
60℃下 1 周	90
60℃下 2 周	89
70℃下 1 周	81
70℃下 2 周	78

J 表示突然断开(jerking)

所述复配物的动态流变性能表示在图 6 中，在此将它们与对比例

1 进行了比较。可以看出，低频下的平坦模量为 8000Pa，低于对比例的。G'在 0.003rad/s 频率下的值为 10000Pa，此时 Tan δ 等于 0.4。

这种数据表明，该四嵌段聚合物的使用将有利于冲切操作。

实施例 4

使用一种 SISB 四嵌段共聚物，其中各嵌段的重均分子量分别为 11,300-61,000-11,300-42,500，总苯乙烯含量为 17wt%。用 31%的上述聚合物、27wt%的 WINGTACK 10 和 42%的 ECR 373 制备了一种热熔组合物，其中加入了 0.4wt%的 Irganox 1076。所得热熔组合物表现出下述性能：

Brookfield 粘度 (175℃ - mPa.s)	1000
<u>180°剥离强度 - N/25mm</u>	
室温 - 玻璃	35.5pt
3℃ - 玻璃	24.2pt
室温 - 聚乙烯	23.5af
3℃ - 聚乙烯	21.8pt
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的玻璃	26cf
- 3℃下的玻璃	20.8pt
<u>互扣粘着性 - N</u>	
- 室温下的聚乙烯	18.1af
- 3℃下的聚乙烯	13.3pt
<u>剪切 - 室温 - 小时</u>	
钢 - 25*25mm-1kg	52.7cf
<u>迁移 - % 反射率</u>	
60℃下 1 周	58.1
60℃下 2 周	52.2
70℃下 1 周	47.2
70℃下 2 周	44.4

动态流变性能表示在图 7 中,在此将它们与对比例 1 进行了比较。可以看出,低频下的平坦模量为 5000Pa,低于对比例的。 G' 在 0.009rad/s 频率下的值为 10000Pa,此时 $\tan\delta$ 等于 0.35。

这种数据再次表明,该四嵌段聚合物的使用将有利于冲切操作。

实施例 5

使用一种 SISB 四嵌段共聚物,其中各嵌段分子量分别为 9,200-32,540-9,200-97,600,总苯乙烯含量为 12wt%。用 31%的上述聚合物、27wt%的 WINGTACK 10 和 42%的 ECR 373 制备了一种热熔组合物。所得热熔组合物表现出下述性能:

Brookfield 粘度 (175℃ - mPa.s)	12000
室温下剪切 (小时)	
钢 - 25*25mm-1kg	5-12cf
180°玻璃上的剥离强度 - N/25mm	
300mm/min-室温	27.5cf
300 mm/min-3℃	15.0pt
180°聚乙烯上的剥离强度 - N/25mm	
300mm/min-室温	25.5cf
300 mm/min-3℃	22.0pt
玻璃上的互扣粘着性 - N	
300mm/min-室温	46.0cf
300 mm/min-3℃	3.8j 0.6af
聚乙烯上的互扣粘着性 - N	
300mm/min-室温	35.0cf
300 mm/min-3℃	6.0j
迁移 - % 反射率	
60℃下 1 周	56
60℃下 2 周	52
70℃下 1 周	47.5
70℃下 2 周	39.5

动态流变性能表示在图 8 中,在此将它们与对比例 1 进行了比较。

可以看出,低频下的平坦模量为 2000Pa, 低于对比例的. G' 在 0.03rad/s 频率下的值为 10000Pa, 此时 $\tan\delta$ 等于 0.65.

这种数据表明, 该四嵌段聚合物将有利于冲切操作。

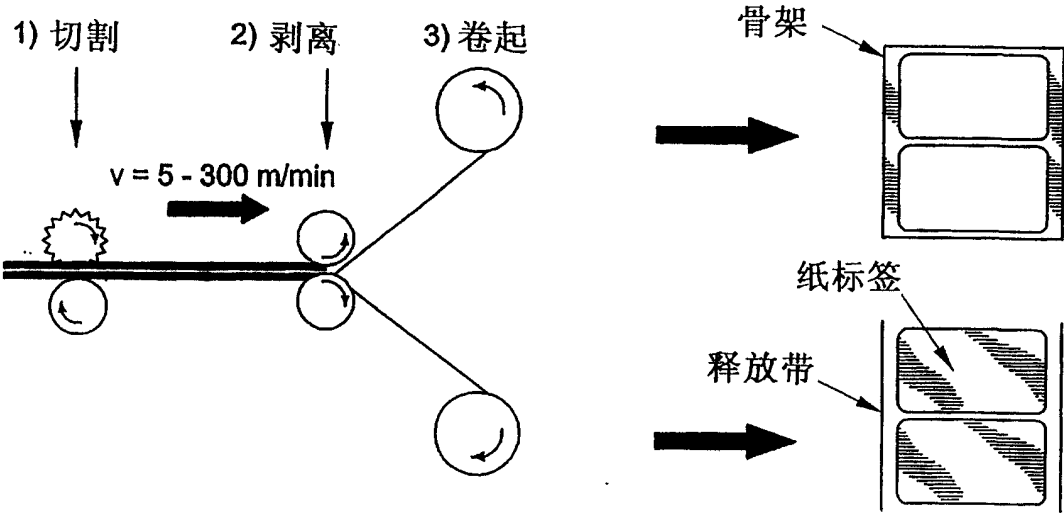
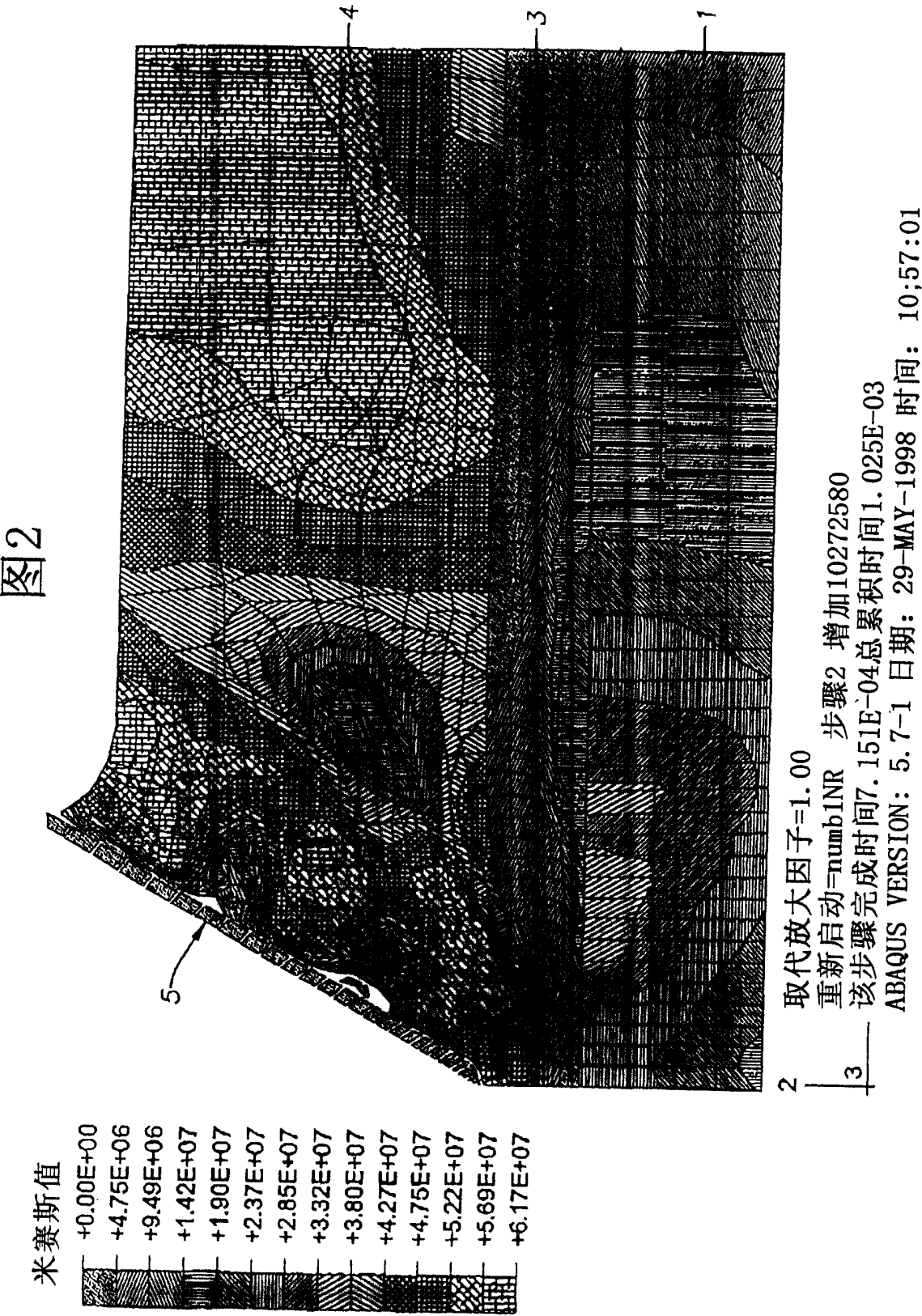


图1



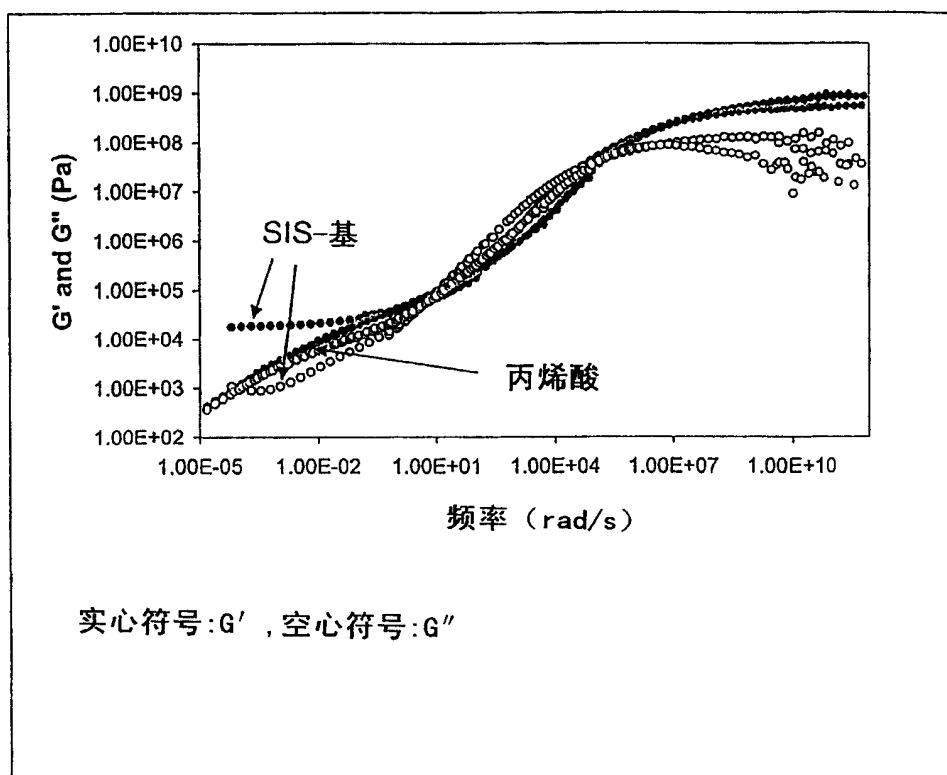


图3

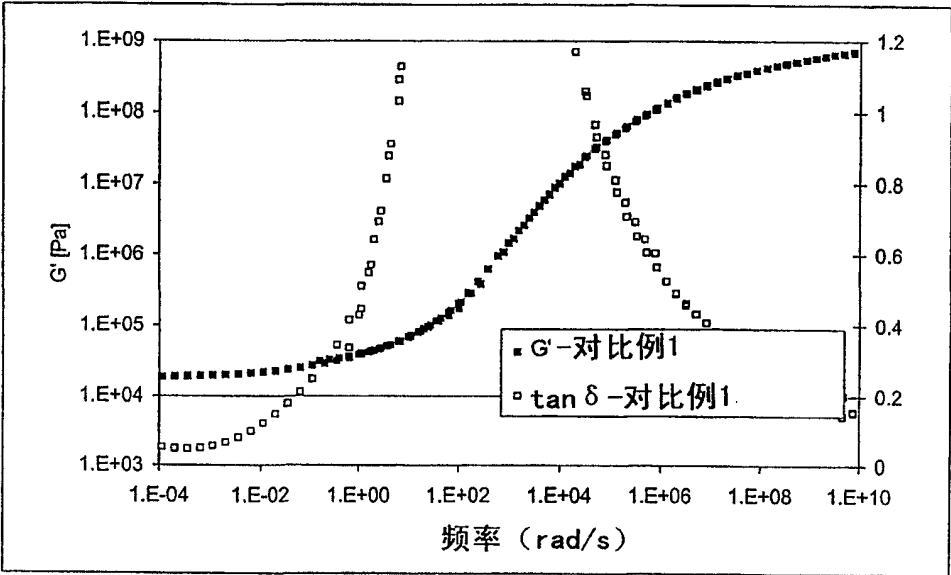


图4

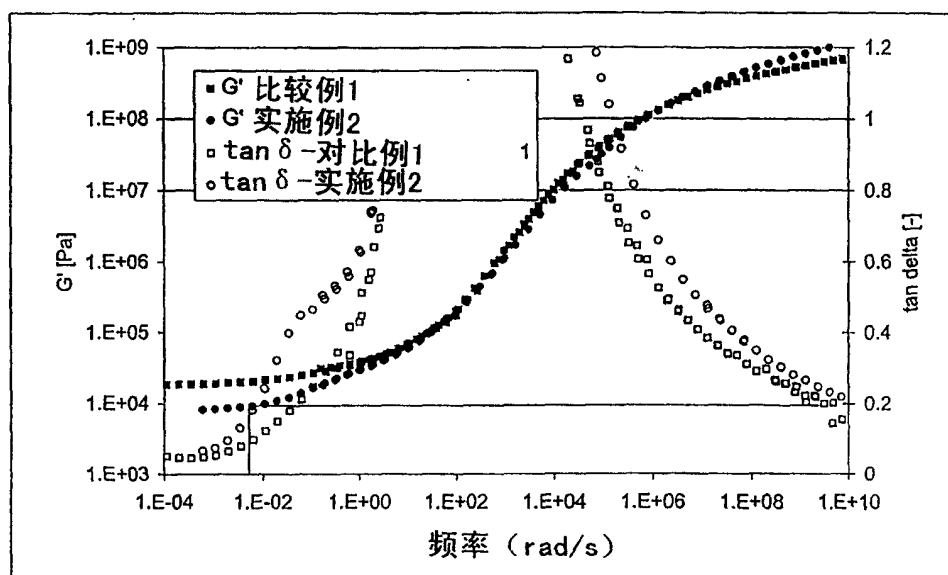


图5

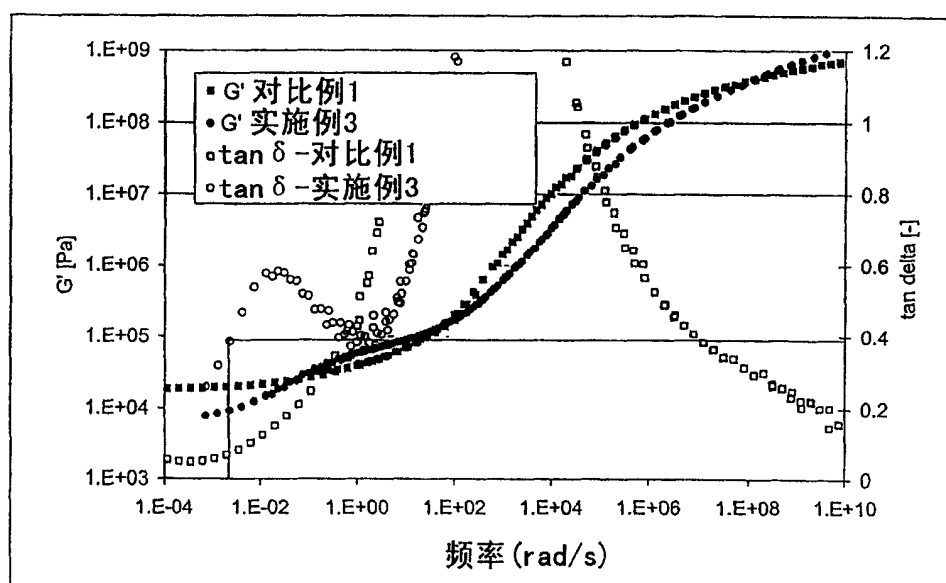


图6

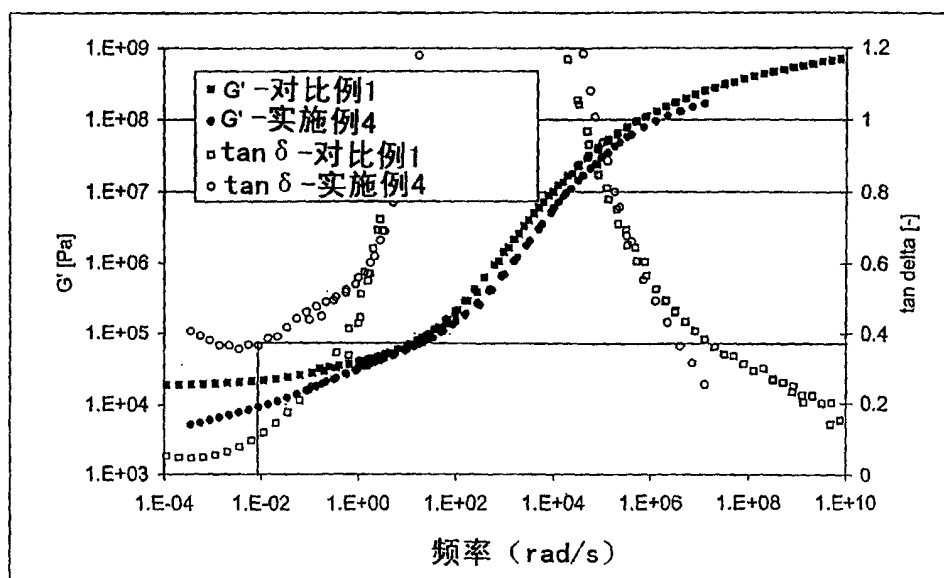


图7

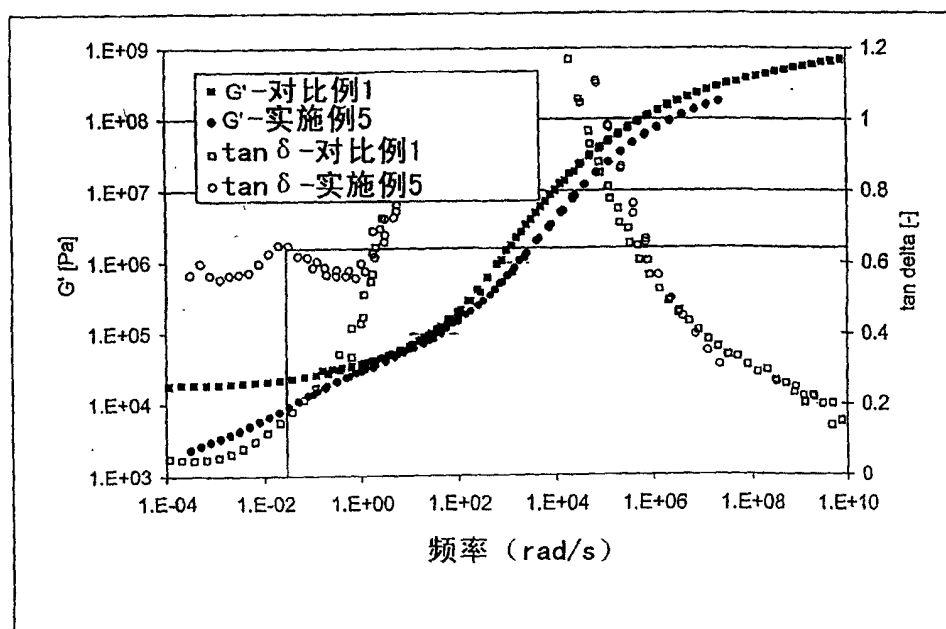


图8