

發明專利說明書

(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：P314180f

※申請日期：83-12-31

※IPC 分類：C09J 153/02

一、發明名稱：(中文/英文)

低黏度熱熔融態安定性黏著組合物

LOW VISCOSITY, HOT-MELT STABLE ADHESIVE COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商克雷頓聚合物研究公司

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

代表人：(中文/英文)

M C J A 科特卡斯

KORTEKAAS, M.C.J.A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路 3 號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS

國籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 諾爾 瑞蒙 莫萊斯 迪 凱瑟
DE KEYZER, NOEL RAYMOND MAURICE
2. 傑佛瑞 喬治 瑟斯維克
SOUTHWICK, JEFFREY GEORGE
3. 康納里斯 馬汀諾斯 凡 迪克
VAN DIJK, CORNELIS MARTINUS

國 籍：(中文/英文)

1. 比利時 BELGIUM
2. 美國 U.S.A.
3. 荷蘭 THE NETHERLANDS

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. 歐洲專利機構；2003年12月31日；03104998.4

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於低黏度熱熔融態安定性黏著組合物、其中待使用之特定嵌段共聚物及包含該等組合物之帶及標籤。

【先前技術】

低黏度熱熔融態安定性黏著組合物長久以來一直受到關注。

先前熱熔融態黏著組合物之一主要缺點在於熱熔融態黏度係不安定的，且在熔融溫度下之處理過程中發生顯著變化，該等組合物包含 $(S-I)_nX$ 、 $S-I-S$ 、 $(SB)_nX$ 或 $S-B-S$ 嵌段共聚物，其中S代表聚(苯乙烯)嵌段且其中I代表主要為聚(異戊二烯)之嵌段且其中B代表主要為聚(丁二烯)之嵌段。

更特定言之，已知包含含有至少一個聚(丁二烯)嵌段之嵌段共聚物的黏著組合物之熱熔融態黏度在熔融態之處理過程中由於交聯而增加，然而已知包含含有至少一個主要為聚(異戊二烯)之嵌段之嵌段共聚物的黏著組合物之熔融態黏度在熔融態之處理過程中由於鏈斷裂而降低。

舉例而言，自EP 0659787 A(SHELL)28.06.1995瞭解到高剪切強度壓敏性熱熔融態組合物，其包含(a)一或多種直鏈嵌段共聚物，其包含兩個主要為單乙烯基芳族化合物之末端嵌段及一個主要為共軛二烯之嵌段，該共聚物之特徵在於單乙烯基芳族化合物含量在15至25%之範圍內、總表觀分子量在130,000至180,000之範圍內且真實分子量在10,000至14,000之範圍內，該共聚物視情況與少量二嵌段共

聚物混合，該二嵌段共聚物包含與三嵌段共聚物組份之嵌段類似之嵌段，(b)相容性主要增黏樹脂，(c)增塑油及/或次要增黏樹脂，及(d)安定劑。

在該等組合物中所使用之較佳增黏樹脂係選自經混合之芳族及脂族石油烴樹脂，其中該脂族烴代表超過總樹脂之50重量%。

據說該等組合物較佳係用於封裝帶。

然而，已發現該等調配物顯示出差的熱熔融態安定性，意即在處理過程中隨著加熱之延長其黏度降低。

自 WO 9516755 A(EXXON)22.06.1995瞭解到低熔融黏度熱熔融態壓敏性黏著組合物，其顯示提高之黏稠特性。

該等組合物係基於S-I-S嵌段共聚物，該嵌段共聚物具有聚(苯乙烯)及聚(異戊二烯)嵌段片段且與石油增黏劑樹脂摻合，該樹脂為(i)含有C5烯烴及二烯烴或C5與C6烯烴及二烯烴之混合物的裂化石油原料與(ii)具有8或9個碳原子的約5至15重量%之單乙烯基芳族單體如苯乙烯共聚合之Friedel-Crafts聚合產物。

該等組合物亦包含聚(苯乙烯)-聚(異戊二烯)二嵌段共聚物及操作油。

然而，已發現該等組合物顯示出差的熱熔融態安定性，意即在處理過程中隨著加熱之延長其黏度降低。

自 DE 2942128 A(BASF)30.04.1981瞭解到S(IB)S嵌段共聚物於黏著劑中之使用。該等嵌段共聚物具有30,000至300,000之範圍內之表觀總分子量，含有真實分子量在5,000

至 50,000 且較佳在 15,000 至 25,000 之範圍內之聚(苯乙烯)嵌段，且顯示 10 至 50 重量%之範圍內之聚(苯乙烯)含量。共軛嵌段之較佳分子量較佳在 60,000 至 100,000 之範圍內。

該專利申請案未提供任何能夠得到熱熔融態黏著組合物之資訊，該等組合物顯示改良的可接受熱熔融態安定性以及現代工業當前所需要的最終產物如帶及標籤之可接受黏著特性。

自 WO 02057386 A(KRATON)25.07.2002 瞭解到黏著組合物，其包含(i)一或多種苯乙烯系嵌段共聚物，(i,i)增黏劑樹脂，及(i,i,i)一或多種增塑劑，其中該等嵌段共聚物具有 A-C-A (1)或(A-C)_nX (2)之通式，其中各 A 獨立地為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，且 C 為重量比 B:I 在 30:70 至 70:30 之範圍內的丁二烯(B)與異戊二烯(I)之經混合聚合物嵌段(B/I)，且該聚合物嵌段 C 具有至多為 -50°C 之玻璃轉移溫度(T_g)(根據 ASTM-E-1356-98 測定)，其中 n 為等於或大於 2 之整數且 X 為偶合劑之殘基，且其中該增黏劑樹脂具有 3 至 18% 之範圍內之芳香度(藉由 H-NMR 測定芳族質子之相對百分比)。

然而，在該申請案中未發現任何能夠得到熱熔融態黏著組合物之教示，該等組合物顯示改良的可接受熱熔融態安定性及現代工業當前所需要的最終產物(例如帶及標籤且更特定言之為封裝帶)之可接受黏著特性。

自 JP 05345885A 瞭解到黏著組合物，其包含苯乙烯-異戊二烯/丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，在該異戊二烯/丁二烯嵌

段中異戊二烯含量為10至90重量%，聚(苯乙烯)含量在5,000至30,000之範圍內。然而，在該文獻中未發現任何能夠得到當前所關注之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物的教示。未對黏著組合物中所用之其它成份進行任何說明，且更特定言之未對待應用之增黏樹脂進行任何說明。

應瞭解本發明之一目的係提供顯示可接受熱熔融態安定性(意即在177°C下經24小時後其黏度在其初始值上下變化小於5%)且在177°C下具有 ≤ 80 Pa.s之熱熔融態黏度以及最終產物之可接受黏著特性之熱熔融態黏著組合物。

本發明之另一目的係由具有特定的經精細調整之微結構的嵌段共聚物形成，該等共聚物提供其包括於其中的熱熔融態黏著組合物之上述所要特性。

本發明之另一目的係由得自該等熱熔融態組合物之帶及標籤且更特定言之為封裝帶形成。

作為大量研究與實驗之結果，已令人吃驚地發現了所關注之該等嵌段共聚物及熱熔融態黏著組合物。

【發明內容】

因此，本發明提供低黏度熱熔融態安定性黏著組合物，其包含：

a)至少一種嵌段共聚物，其包含至少兩個末端聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個異戊二烯/丁二烯重量比為45/55至55/45之無規共聚合異戊二烯/丁二烯混合物之中心嵌段；其具有17至20%之範圍內之聚(乙烯基芳族)含量、180,000至190,000之範圍內之總表觀分子量、於共軛二烯嵌段中的至

多為15重量%之1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵含量、及63-80%之範圍內之偶合率；且相對於全部組合物之重量而言，其以40至45重量%之重量比存在，

b)脂族/芳族烴增黏樹脂，其含有如H-NMR所測定之少於16重量%之芳族結構、30與55°C之間之差示掃描熱量測定(DSC)玻璃轉移溫度(Tg)及85與95°C之間之環球式軟化點，相對於全部組合物之重量而言其以45至55重量%之重量比存在，

c)相對於全部組合物之重量而言，重量比為5至15重量%之增塑劑；

且具有在177°C下經24小時後初始值加減5%之安定熱熔融態黏度並在177°C下具有 ≤ 80 Pa.s之熱熔融態黏度。

此外，本發明亦關於帶及標籤，其包含載體上的如上文所述之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物及有待作為組份(a)包括於該組合物中之嵌段共聚物。

【實施方式】

組份(a)

在黏著組合物中所使用之主要嵌段共聚物組份為具有由通式S-(I/B)-S (1)或 $[S-(I/B)]_nX$ (2)代表之結構的嵌段共聚物，其視情況與二嵌段共聚物S-(I/B)混合，且視情況與少量的一或多種選自S-B、S-B-S、S-I及S-I-S群之嵌段共聚物混合，其中S代表聚(乙烯基芳族化合物)嵌段，(I/B)代表異戊二烯與丁二烯之無規共聚合混合物之嵌段，其中異戊二烯與丁二烯之重量比在45/55至55/45之範圍內，或者其莫耳

/莫耳比率為0.66/1.01至0.80/0.83，其中B代表聚(丁二烯)嵌段，其中I代表聚(異戊二烯)嵌段，其中n為等於或大於2之整數，且其中X為偶合劑之殘基。

作為適用於本發明之實施中的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、二甲基苯乙烯及乙烯基萘或其混合物。其中，自所得嵌段共聚物之可用性、反應性、物理特性之觀點出發，苯乙烯尤其受到青睞。A聚合物嵌段可含有少量的芳族乙烯基化合物以外的共聚單體，例如高達5重量%之可共聚合單體如丁二烯及/或異戊二烯(以總嵌段重量計)。最佳為衍生自實質上純淨之苯乙烯之A嵌段。

該等聚合物嵌段A較佳具有10,000至11,000之範圍內之真實分子量。

經混合之聚合物中間嵌段(I/B)係由作為共聚合單體之丁二烯與異戊二烯構成，雖然其亦可含有少量其它共聚單體，例如高達5重量%之可共聚合單體如苯乙烯(以總嵌段重量計)，但較佳為實質上純淨之異戊二烯與丁二烯之混合物。

在根據本發明之嵌段共聚物中，以總嵌段共聚物計，所結合的芳族乙烯基化合物之比例在17-20重量%之範圍內。所結合的丁二烯與所結合的異戊二烯之較佳比例在32-42重量%之範圍內且更佳在38至42重量%之範圍內。該等結合單體(外加可能存在之可共聚合單體)之量合計為100重量%。

較佳之嵌段共聚物具有64至80之偶合率。

應用於根據本發明之黏著組合物中的嵌段共聚物各自具有180,000至190,000之範圍內之重量平均分子量(表觀分子量，意即依據聚苯乙烯表示)，該分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC，根據ASTM 3536與聚(苯乙烯)校準標準相關)測定。

應用於根據本發明之黏著組合物中的嵌段共聚物較佳含有1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵，以共軛二烯之重量計其各自比例在5至15重量%之範圍內或者在0.08至0.70莫耳/莫耳%之範圍內，且以共軛二烯之重量計其各自比例更佳為5至10重量%或者為0.08至0.35莫耳/莫耳%。根據本發明之嵌段共聚物在0至50°C之溫度範圍內進行黏彈性量測時較佳地各自具有1至300 MPa之儲存模數(G')，且在°C或以下溫度下僅具有一個可歸因於經混合之丁二烯/異戊二烯聚合物嵌段的損耗角正切(tan δ)之峰值。若將儲存模數(G')低於1 MPa之嵌段共聚物用作壓敏黏著劑之基質聚合物，則PSA之附著力降低。另一方面，任何超過300 MPa之儲存模數將導致壓敏黏著劑黏稠性降低。

在黏著組合物中用作主要組份(a)之該等嵌段共聚物具有無規共聚嵌段(I/B)，其意謂經混合之中間嵌段未顯示單一均聚物嵌段之顯著形成。可以如WO 02057386(KRATON) 25.07.2002所述製備它們，該文獻以引用方式併入本文中。

更特定言之，可將具有經混合中間嵌段之聚合物定義為具有小於100單體單元、較佳小於50單體單元、更佳小於20

單體單元之平均均聚物嵌段長度。平均均聚物嵌段長度可藉由 WO 02057386(KRATON)25.07.2002中所詳細描述之碳-13 NMR來測定。

可以此項技術中之任何方法製備根據本發明之嵌段共聚物，該方法包括熟知的視情況與再引發法併用之充分連續聚合方法，以及(例如)US 3231635 (SHELL) 25.01.1966、US 3251905 (PHILIPS PETROLEUM) 17.05.1966、US 3390207 (SHELL) 25.06.1968、US 3598887 (POLYMER CORP) 10.08.1971、US 4219627 (FIRESTONE) 26.08.1980及 EP 0413294 A (DOW) 20.02.1991、EP 0387671 A (DOW) 19.09.1990、EP 0636654 A (SHELL) 01.02.1995及 WO 9422931 (SHELL) 11.04.1995中所述之偶合方法。

較佳藉由將由陰離子聚合作用製備之活性二嵌段共聚物與偶合劑偶合來製備根據本發明之嵌段共聚物

較佳偶合劑為 EPON™ 825 或 826(二縮水甘油醚)、二溴苯、四甲氧矽烷或其它四(烷氧基)矽烷。

因此組份(a)中之主要嵌段共聚物可包含(例如)莫耳比為 60/40 至 75/25 且較佳為 65/35 至 75/25 的如通式(1)或(2)之經偶合聚合物與中間體二嵌段之混合物。

應瞭解主要嵌段共聚物組份(a)亦可藉由連續聚合個別單體(苯乙烯及丁二烯/異戊二烯之混合物)之批次及再引發來獲得。

式(1)及(2)之嵌段共聚物可藉由僅僅修改用於製備 S-B-S 類型嵌段共聚物及/或 S-I-S 類型嵌段共聚物之通用製程來

製得，其中使用丁二烯/異戊二烯之混合物代替。在根據本發明之嵌段共聚物之製備中避免形成均聚物嵌段、確保適當之B/I比率及產生其中無規中間嵌段具有 -60°C 或更低之 T_g 的聚合物嵌段具有重要性。通常將不會使用隨機發生器。

如上文中所說明，式(1)及(2)之主要嵌段共聚物通常將包含莫耳比為20至40%且較佳為25至35%之對應二嵌段。

組份(b)

已發現適當之增黏樹脂或樹脂混合物具有小於16%且較佳為4至10%之芳族H-NMR含量、 30°C 與 55°C 之間且較佳在 35°C 與 50°C 之間的差示掃描熱量測定(DSC)玻璃轉移溫度 T_g 、及 85°C 與 95°C 之間的環球式軟化點。

其可選自經改質之脂族烴樹脂，例如經改質之C5烴樹脂(C5/C9樹脂)、苯乙烯化萜類樹脂、部分氫化之C9烴樹脂及其混合物。芳族組份可為由一或多種以下化學物如聚苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、烷代萜及相關同系物組成之原料流。

有待用作組份(b)之樹脂之更佳實例為：WINGTACK™ ET，其為具有4.2%之H-NMR芳族含量及 94°C 之環球式軟化點的經改質脂族烴樹脂；QUINTONE™ S-100，其為具有6.3%之H-NMR芳族含量及 94°C 之環球式軟化點的經改質脂族烴樹脂；PICCOTAC™ 8095，其為具有5.4%之H-NMR芳族含量及 93°C 之環球式軟化點的脂族烴樹脂；WINGTACK™ 86，其為具有9.6%之H-NMR芳族含量及 86°C 之環球式軟化點的經改質脂族烴樹脂。

較佳之固體增黏樹脂將具有85至95°C之範圍內之環球式軟化點。

彼等樹脂係由GOODYEAR CHEMICALS、ZEON及EASTMAN CHEMICALS製造。

根據本發明之黏著組合物在每100重量份組份(a)中較佳包含50至300重量份且更佳包含100至200重量份之增黏樹脂。

在較佳之黏著組合物中，相對於組合物重量而言，組份(b)以48至55重量%之比例存在。

組份(c)

適當增塑劑主要包括增塑油，其在性質上為石蠟系或環烷系物質(根據DIN 51378測定到芳族碳分佈 $\leq 5\%$ ，較佳 $\leq 2\%$ ，更佳為0%)且具有如差示掃描熱量測定法量測的低於-55°C之玻璃轉移溫度。彼等產品如SHELLFLEX™、CATENEX™及ONDINA™油劑可在市面上購自Royal Dutch/Shell Group公司。其它油劑包括購自Witco之KAYDOL™油劑或購自Arco之TUFFLO™油劑或購自NYNAS之NYPLAST™油劑。其它增塑劑包括相容性液體增黏樹脂如REGALREZ™ R-1018或WINGTACK™ 10。

亦可添加其它增塑劑，例如烯烴寡聚物；低分子量聚合物($\leq 30,000$ g/mol)如液體聚丁烯、液體聚異戊二烯共聚物、液體苯乙烯/異戊二烯共聚物或液體氫化苯乙烯/共軛二烯共聚物；植物油及其衍生物；或石蠟及微晶蠟。

根據本發明之組合物較佳包含相對於全部組合物之重量

而言重量比為5至15重量%之增塑劑且每100重量份嵌段共聚物組份(a)增塑劑為10至85重量份。亦可由該共聚物之製造商將組份(a)之該或各嵌段共聚物與少量增塑劑預摻合。其它組份(非限制性)

其它橡膠組份可併入根據本發明之黏著組合物中。已知在此項技術中可添加各種其它組份以改質黏著劑之黏稠性、氣味及顏色。亦可添加抗氧化劑及其它安定化成份以防止由熱、光及處理所引起之黏著劑降解或儲存過程中之黏著劑降解。

可使用若干類型之抗氧化劑，其為主要抗氧化劑如受阻酚或次要抗氧化劑如亞磷酸酯衍生物或其摻合物。市售抗氧化劑之實例為購自Ciba-Geigy之IRGANOX™ 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)、購自Ciba-Geigy之IRGANOX™ 1010(四伸乙基-(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯)甲烷)及購自Uniroyal之POLYGARD™ HR(參(2,4-二-第三丁基-苯基)亞磷酸酯)。亦可使用所開發的用以保護聚丁二烯片段發生膠凝之其它抗氧化劑，如購自Sumitomo之SUMILIZER™ 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)、購自Sumitomo之SUMILIZER™ T-PD(異戊四醇基肆(3-十二烷基硫代丙酸酯))或其混合物。

製備組合物

未對黏著組合物之製備製程施加任何特定限制。因此可使用任何製程，例如使用輥軋機如Banbury混合機或Dalton

捏合機之機械混合製程、特徵為使用配備有攪拌器(如高剪切Z形葉片混合器或單螺桿或雙螺桿擠壓機)之熔融鍋進行加熱及混合的熱熔融製程、或其中將化合組份傾倒入適當溶劑中且進行攪拌之溶劑製程，藉此獲得壓敏性黏著組合物之均勻溶液。

使用組合物

可藉助於適當塗布器將根據本發明之壓敏性黏著(PSA)組合物於熱熔融態應用於基底材料如紙或塑料膜上，藉此產生各種類型之壓敏性黏著帶且更特定言之為封裝帶及標籤。

根據本發明之PSA組合物尤其適合於作為工業及家庭用紙板盒密封帶、遮蔽膠帶及辦公用膠帶用於封裝帶中。

在標籤製造過程中，使一版面原料之層壓材料壓敏性黏著層及一釋放襯墊通過一將該層壓材料轉化成商業上有用之標籤及標籤原料的裝置。其中該製程包括刀模切割與基質剝離以使得標籤存留於釋放襯墊上。

吾人已驚奇地發現在根據本發明之帶、標籤及繃帶之製造過程中，在軋輥切開及切割中所使用之刀片及片料之積垢明顯減少。

應瞭解本發明之另一態樣係藉由使用帶、標籤或繃帶來形成。

將在下文中以下列實例對本發明更特定地進行說明，然而未限制該等特定實施例之範疇。

測試方法

對壓敏性帶委員會(PSTC)之壓敏性帶之測試方法手冊、壓敏性材料之標準FINAT測試方法、壓敏性黏著帶之AFERA測試方法及ASTM相關方法中所述之該等調配物進行標準黏稠性、內聚力及黏度測試。已在應用功能中使用了不同的測試表面：由FINAT及Kraft紙所推薦之鍍鉻不銹鋼盤(No. 304)("ss")。

- 滾球黏稠性為一鋼球以標準初速度在黏著膜上滾動之距離，其以公分表示(壓敏性帶委員會第6號測試；ASTM D3121-73)。少量顯示乾黏性。
- 於Kraft上之附著力(HP)為在1 kg之標準負荷下以2°剪切角自一Kraft紙上拉下一標準面積(2.5×1.3 cm)之帶所需之時間(壓敏性帶委員會第7號方法；ASTMD-3654-82)。長時間表明高黏著強度。結果以小時(h)或分鐘(min)表示。失效模式之類型表現為黏著失效(AF)或內聚失效(CF)。此測試在40°C溫度下進行。
- Kraft上之阻力板測定帶於Kraft紙上之結合失效之時間，其單位為分鐘。以ETS-Holland設計之設備進行測試且模擬紙板阻力板之推力。使用0.5及1 kg之砝碼。
- 已藉由差示掃描熱量測定以40°C/min之溫度掃描分析測定了玻璃轉移溫度T_g。在轉移開始時量測T_g。
- 藉由¹H-NMR測定聚苯乙烯含量。
- 已使用上文中所述之方法藉由¹³C NMR測定了平均均聚物嵌段長度。聚合物樣品之¹³C NMR光譜係由以125 MHz運作之Bruker AMX-500 FT質譜儀獲得。在90° ¹³C

激勵脈衝及10 s重複率下記錄定量去偶質子光譜。使用 CDCl_3 中之10%(w/w)聚合物溶液。添加0.1 mol/l乙醯基丙酮酸鉻以改良弛緩時間。所應用之譜線增寬為2 Hz。參考該光譜使得反式聚丁二烯之脂族碳係在31.9 ppm。

- 芳族經改質烴樹脂中之芳族質子的百分數(%)之定量係在將樣品溶解於氘化氯仿中且以BRUKER DPX-300量測後藉由液體 $^1\text{H-NMR}$ 進行。
- 環球式軟化點為遵循ASTM E-28測試方法量測之樹脂軟化之溫度。
- 熱熔融態黏度及安定性：黏著劑之熱熔融態黏度已由Brookfield溫差電偶可程式化DVII+黏度計測定。量測已遵循ASTM D-3236-78在 177°C 下於24小時內連續進行。

合成嵌段共聚物(嵌段共聚物B與C及對照嵌段共聚物B與C)

以活性氧化鋁純化環己烷、苯乙烯、丁二烯及異戊二烯且在 4°C 下儲存於氮氣氛中。使用EPON™ 826(二縮水甘油醚)及二溴乙烷(EDB)作為偶合劑。在合成之前，製備丁二烯與異戊二烯之單體混合物且在 4°C 下儲存於氮中。此混合物按下述方式使用。

將環己烷裝入配備有螺旋攪拌器之高壓釜中且將內容物加熱至 50 至 60°C 。繼苯乙烯單體之後立即加入作為引發劑之第二丁基鋰以使得聚合至完全。將反應溫度增至 70°C ，

在該溫度下加入丁二烯/異戊二烯單體混合物(B/I)並使之反應。將所得二嵌段與過量EPON™ 825或826(二縮水甘油醚)或與過量EDB偶合。視情況以第二丁基鋰清除此過量物質且隨後添加乙醇作為終止劑。將反應混合物冷卻至40°C，轉移至摻合容器中且添加安定化封裝(包含IRGANOX™ 565及作為環己烷溶液之參(壬基酚)亞磷酸酯0.08/0.35 phr(份/100份樹脂))並於室溫下攪拌。藉由蒸氣凝結加工隨後於烘箱中乾燥來獲得乾式橡膠。

以GPC分析該等聚合物。GPC分析之結果見表1。

藉由連續/再引發來合成聚合物(嵌段共聚物A及對照嵌段共聚物A)

已經以活性氧化鋁純化了環己烷、苯乙烯、丁二烯及異戊二烯且在4°C下儲存於氮氣氛中。在合成之前，製備丁二烯與異戊二烯之單體混合物(以所要重量/重量比率)且在4°C下儲存於氮中。此混合物按下述方式使用。將環己烷裝入配備有螺旋攪拌器之高壓釜中且將內容物加熱至50°C。繼苯乙烯單體之後立即加入作為引發劑之第二丁基鋰以使得聚合至完全。將反應溫度增至60°C，且隨後加入丁二烯/異戊二烯單體混合物(B/I)並使之反應完全。立即加入第二份第二丁基鋰，隨後加入丁二烯/異戊二烯單體混合物(B/I)並使之反應完全。加入第二份苯乙烯單體並使之反應完全。以化學計量之量的醇終止反應混合物反應，冷卻至40°C，轉移至摻合容器中且添加安定化封裝並於室溫下攪拌。藉由蒸氣凝結加工隨後於烘箱中乾燥來獲得白色聚合

物。GPC分析之結果見表1。

實例中所使用之其它組份列於表2中。

已在165°C之處理溫度下於用以排除空氣中之氧的氮氣層中將實例中之所有調配物於WERNER及PFLEIDERER LUK 025 Z形葉片混合器中化合。樣品用於熱熔融態黏度測試。

另外，實例中之所有調配物均已在無溶劑存在下製備。將不同成份傾倒入甲苯中且混合24小時以使其溶解。此後，以自動BRAIVE刮棒塗布器將溶液塗布於聚酯膜(36微米厚之MYLAR)上以獲得22 g/m²之黏著塗層乾重。此後，將樣品與矽化紙層壓以保護它們。在測試前，將樣品儲存於21°C及50%相對濕度之空調房間中。

實例1

所有調配物均已與100 phr聚合物/110 phr WINGTACK™ ET/15 phr EDELEX™ N 956/3 phr IRGANOX™ 1010化合。將對照實例D與KRATON® D-1160化合。

表4之結果顯示聚合物A、B及C提供給組合物顯著的且出乎意料的低且安定之熱熔融態黏度，其在177°C下經24小時測試期後之變化少於5%。其它聚合物提供給組合物黏度之顯著增加或黏度之顯著降低。

黏度增加意謂聚合物交聯且黏度降低意謂聚合物經受鏈斷裂。在此兩種狀況下，如吾人所熟知，該等製程消極影響黏著劑效能如黏稠性、黏附力及內聚力。

實例2

表4之結果顯示基於本發明之聚合物C之組合物的黏著效能賦予封裝帶與由對照組合物D獲得之特性類似之特性，但是如實例1中所示具有更安定之熱熔融態黏度。

表 1

聚合物	對照A	對照B	A	B	C	對照C
聚苯乙烯分子量*10 ³	12.1	11	10.9	10.6	11.5	10.9
總分子量*10 ³	206	195	189	184	183	174
偶合率(%)	69	87	68	72.6	74	64.4
聚苯乙烯含量(%)	19	17.6	18.9	18.8	20	20
Bd/IP比率(重量/重量)	50/50	50/50	50/50	50/50	45/55	45/55
偶合	無	EDB	無	EPON® 826	EPON® 826	EPON® 825
以重量%計丁二烯之乙烯基含量	8	8	8	8	8	8
以重量%計異戊二烯之乙烯基含量	5	5	5	5	5	5

在所測試之黏著組合物中所使用之其它組份已於下列定義表(表2)中列出。

- KRATON®D-1160 具有19%之聚苯乙烯含量、178 000 g/莫耳之總分子量及100%之偶合率的直鏈苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。此聚合物係用作對照D
- WINGTACK™ 86 具有86°C之軟化點、9.6%之NMR-H芳香度及37°C之玻璃轉移溫度T_g的脂族/芳族烴樹脂，其由GOODYEAR CHEMICALS研發
- QUINTONE™ S-100 具有94°C之軟化點、6.3%之NMR-H芳香度及49°C之玻璃轉移溫度的脂族/芳族烴樹脂，其由

ZEON研發

WINGTACK™ ET

具有94°C之軟化點、4.2%之NMR-H芳香度及44°C之玻璃轉移溫度的脂族/芳族烴樹脂，其由

GOODYEAR CHEMICALS研發

PICCOTAC™ 8095

具有93°C之軟化點、5.4%之NMR-H芳香度及36°C之玻璃轉移溫度Tg的脂族/芳族烴樹脂，其

由EASTMAN Chemical研發

EDELEX™ N 956

購自DEUTSCHE SHELL AG之環烷烴油

IRGANOX™

購自CIBA之抗氧化劑

表 3

特性	對照A	對照B	聚合物A	聚合物B	聚合物C	對照C	對照D
HMV 177°C(0 h) Pa.s	180	115	80	46	73	43	52
HMV 177°C(6 h) Pa.s	200	127	78	46	72.5	42	49
HMV 177°C(24 h) Pa.s			80	44	73	35	45
變化	+11%*	+10%*	0%°	-4.5%°	0%°	-23%	-17%

*6小時後量測

°24小時後量測

表 4

成份/特性	單位	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
對照D		100				
聚合物C			100	100	100	100
Wingtack™ ET	phr	110	110			
Quintone™ S-100	phr			110		
Piccotac™ 8095	phr				110	
Wingtack™ 86	phr					110
Irganox™ 1010	phr	3	3	3	3	3
RBT	cm	10.5	17	12	9	3.9
Flap Kraft 0.5 kg	分鐘	4300	7100	5400	4700	2000
Flap Kraft 1 kg	分鐘	560	390	900	730	530
Flap Kraft -1 kg	分鐘	22	90	53	36	59
HMV 177°C	Pa.s	52	74	67	66	53

自列於表 1 及 3 中之資料將瞭解到與用於本發明之熱熔融

態安定性黏著組合物中之嵌段共聚物相比，對應於 WO 02/057386A2 第 19 頁之表 1 中之嵌段共聚物 E 的對照 B 嵌段共聚物之特性具有較差的熱熔融態黏度。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種低黏度熱熔融態安定性黏著組合物及包含該組合物之黏著帶及標籤，該組合物包含：

a)至少一種嵌段共聚物，其包含至少兩個末端聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個異戊二烯/丁二烯重量比為45/55至55/45之無規共聚合異戊二烯/丁二烯混合物之中心嵌段；其具有17至20%之範圍內之聚(乙烯基芳族)含量、180,000至190,000之範圍內之總表觀分子量、於共軛二烯嵌段中之比例各自至多為15重量%的1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵含量、及63-87%之範圍內之偶合率；且相對於全部組合物之重量而言，其以40至45重量%之重量比存在，

b)脂族/芳族烴增黏樹脂，其含有如H-NMR所測定之少於16重量%之芳族結構、30與55°C之間之差示掃描熱量測定(DSC)玻璃轉移溫度(Tg)及85與95°C之間之環球式軟化點，且相對於全部組合物之重量而言其以45至55重量%之重量比存在，

c)相對於全部組合物之重量而言，重量比為5至15重量%之增塑劑。

六、英文發明摘要：

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)



十、申請專利範圍：

1. 一種低黏度熱熔融態安定性黏著組合物，其包含：

a)至少一種嵌段共聚物，其包含至少兩個末端聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個異戊二烯/丁二烯重量比為45/55至55/45之無規共聚異戊二烯/丁二烯混合物之中心嵌段；其具有17至20%之範圍內之聚(乙烯基芳族)含量、180,000至190,000之範圍內之總表觀分子量、於共軛二烯嵌段中的至多為15重量%之1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵含量、及63-80%之範圍內之偶合率；且相對於全部組合物之重量而言，其以40至45重量%之重量比存在，

b)脂族/芳族烴增黏樹脂，其含有如H-NMR所測定之少於16重量%之芳族結構、30與55°C之間之差示掃描熱量測定(DSC)玻璃轉移溫度(T_g)及85與95°C之間之環球式軟化點，相對於全部組合物之重量而言其重量比為45至55重量%，

c)相對於全部組合物之重量而言，重量比為5至15重量%之增塑劑；

且具有在177°C下經24小時後初始值加減5%之安定熱熔融態黏度並在177°C下具有≤80 Pa.s之熱熔融態黏度。

2. 如請求項1之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物，其中該嵌段共聚物組份(a)為S-(I/B)-S嵌段共聚物，其中S代表實質上純的苯乙烯聚合之嵌段且(I/B)代表經無規共聚合之異戊二烯/丁二烯嵌段，且其中該聚苯乙烯含量在17至20重量%之範圍內。

3. 如請求項2之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物，其中該組份(a)嵌段共聚物具有180,000至185,000之表觀總分子量、45/55至55/45之範圍內之異戊二烯/丁二烯重量比、及於共軛二烯嵌段中之比例各自為5至10重量%的1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵含量。
4. 如請求項1之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物，其中該組份(b)具有4至10重量%之範圍內之H-NMR芳族結構。
5. 如請求項1之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物，其中該組份(c)為礦物油。
6. 一種如請求項1-5中任一項之組合物之用途，其係用於製造黏著帶及標籤。
7. 一種如請求項1-5中任一項之組合物之用途，其係用於製造封裝帶。
8. 一種有待用於如請求項1-5中任一項之低黏度熱熔融態安定性黏著組合物中之嵌段共聚物，其特徵為其包含至少兩個末端聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個異戊二烯/丁二烯重量比為45/55至55/45之無規共聚合異戊二烯/丁二烯混合物之中心嵌段；其具有17至20%之範圍內之聚(乙烯基芳族)含量、180,000至190,000之範圍內之總表觀分子量、於共軛二烯嵌段中之比例各自至多為15重量%之1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵含量、及63-87%之範圍內之偶合率。
9. 如請求項8之嵌段共聚物，其特徵為其具有結構S-(I/B)-S，其中S代表實質上純的苯乙烯聚合之嵌段且

(I/B)代表經無規共聚合之異戊二烯/丁二烯嵌段。

10. 如請求項8或9之嵌段共聚物，其特徵為其具有180,000至185,000之表觀總分子量、45/55至55/45之範圍內之異戊二烯/丁二烯重量比、及於共軛二烯嵌段中之比例各自為5至10重量%之1,2-乙烯基鍵及/或3,4-乙烯基鍵含量。