



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101313044 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200680039066. 5

(22) 申请日 2006. 10. 23

(30) 优先权数据

11/256, 819 2005. 10. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/041565 2006. 10. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02007/050654 EN 2007. 05. 03

(73) 专利权人 克莱顿聚合物研究有限公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

(72) 发明人 G·韦尔米彻 K·莫罗恩 K·怀特

S·K·麦克吉尔伯特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C09J 153/00 (2006. 01)

C09J 153/02 (2006. 01)

A61L 15/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0092663 A1, 2004. 05. 13, 说明书第
0022-0071 段.

CN 1177369 A, 1998. 03. 25, 说明书第 1 页第
32 行 - 第 7 页第 6 行.

EP 1493794 A1, 2005. 01. 05, 说明书第
0001-0015 段.

CN 1538999 A, 2004. 10. 20, 权利要求 1-15.
US 4089824, 1978. 05. 16, 说明书第 1 栏第
51 行 - 第 6 栏第 55 行.

US 2005/0013996 A1, 2005. 01. 20, 说明书第
0016-0075 段.

审查员 孙捷

权利要求书 3 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

保护膜和压敏粘合剂

(57) 摘要

包括衬底层和压敏粘合剂组合物的带材或片
材形式的保护膜。

1. 一种带材或片材形式的保护膜,该保护膜包括衬底层和压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含:

(I) 100 重量份的嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段,

(II) 0-200 重量份的增粘性树脂,

(III) 0-50 重量份的聚烯烃,

(IV) 0-100 重量份的增塑剂,以及

(V) 0-5 重量份的抗氧化剂

所述组分 (II), (III), (IV) 和 (V) 中的至少一种存在于所述压敏粘合剂组合物中,所述压敏粘合剂组合物中的嵌段共聚物的特征如下:

i. 具有以下通式所示的分子结构

S-EB-S(1) 或 (S-EB)_nX(2),

式中各 S 独立地是为主要为苯乙烯的聚合物嵌段,EB 是主要为丁二烯的氢化聚合物嵌段,n 是 2, X 是偶联剂的残基,

ii. 聚苯乙烯含量为 17-24 重量%,

iii. 聚苯乙烯嵌段 (S) 的表观分子量为 5,000-12,000,

iv. 前体聚丁二烯嵌段 (EB) 中的 1,2- 加成度为 60-85 摩尔%,

v. 包含氢化度至少为 80% 的嵌段 EB,

vi. 相对于嵌段共聚物总量,任选的双嵌段 S-EB 的含量最高为 10 摩尔%。

2. 如权利要求 1 所述的保护膜,其特征在于,所述压敏粘合剂组合物包含:

(I) 100 重量份嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段;

(II) 10-200 重量份增粘性树脂;

(III) 0-50 重量份的聚烯烃,根据 ASTM D-1238,条件 E,在 190℃,2.16 千克负荷下测得,所述聚烯烃的熔体指数为 0.1-30 克/10 分钟,

(V) 0-5 重量份的抗氧化剂。

3. 如权利要求 1 所述的保护膜,其特征在于,所述压敏粘合剂组合物包含:

(I) 100 重量份嵌段共聚物,其包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段,(IV) 20-70 重量份增塑剂,

(V) 0-5 重量份的抗氧化剂。

4. 如权利要求 2 所述的保护膜,其特征在于,所述压敏粘合剂组合物具有以下性质的组合:高剥离粘性,即在 23℃ 下的 PA 90 至少为 40 牛/25 毫米,以及 5-20 克/10 分钟的熔体流动速率,该熔体流动速率根据 ASTM D-1238,条件 E,在 190℃ 和 2.16 千克负荷下测定。

5. 如权利要求 2 所述的保护膜,其特征在于,所述增粘性树脂通过环球法 ASTM E-28 测得的软化点为 75-140℃。

6. 如权利要求 2 所述的保护膜,其特征在于,所述增塑剂选自环烷油和石蜡油。

7. 如权利要求 2 所述的保护膜,其特征在于,所述聚烯烃是聚 1-丁烯均聚物或共聚物。

8. 如权利要求 2 所述的保护膜,其特征在于,所述用于压敏粘合剂组合物的嵌段共聚物的聚苯乙烯含量为 19-21%,在中嵌段前体中的 1,2- 加成含量为 65-75%。

9. 一种可用作保护膜的分组的压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含:

(I) 100 重量份的嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段,

(II) 0-200 重量份增粘性树脂,

(III) 0-50 重量份聚烯烃,

(IV) 0-100 重量份增塑剂,以及

(V) 0-5 重量份抗氧化剂

组分 (II), (III), (IV) 和 (V) 中的至少一种是存在的,所述嵌段共聚物的特征如下:

i. 具有以下通式所示的分子结构

S-EB-S(1) 或 (S-EB) n X(2),

式中各 S 独立地是主要为苯乙烯的聚合物嵌段,EB 是主要为丁二烯的氢化聚合物嵌段, n 是 2, X 是偶联剂的残基,

ii. 聚苯乙烯含量为 17-24 重量%,

iii. 聚苯乙烯嵌段 (S) 的表观分子量为 5,000-12,000,

iv. 前体聚丁二烯嵌段 (EB) 前体中的 1,2- 加成度为 60-85 摩尔%,

v. 包含氢化度至少为 80% 的嵌段 EB,

vi. 相对于嵌段共聚物总量,任选的双嵌段 S-EB 的含量最高为 10 摩尔%。

10. 如权利要求 9 所述的压敏粘合剂组合物,其特征在于,所述压敏粘合剂组合物具有以下性质的组合:高剥离粘性,即在 23°C 下的 PA 90 至少为 40 牛/25 毫米,以及 5-20 克/10 分钟的熔体流动速率,该熔体流动速率根据 ASTM 1238-D 测定。

11. 一种制备用于制造保护膜的粒料形式的粘合剂组合物的方法,所述方法包括:

(i) 将以下组分干掺混以制得干掺混物:包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段以及至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段的嵌段共聚物,以所述嵌段共聚物为 100 重量份计,10-80 重量份的增粘性树脂,最高 50 重量份的聚 1- 丁烯,任选的最高 40 重量份的芳族树脂;

(ii) 在挤出机中对所述干掺混物进行挤出,制得挤出物;

(iii) 用水下制粒机对所述挤出物进行制粒,制得湿粒料;

(iv) 干燥所述湿粒料,制得包含所述粘合剂组合物的粒料,以组合物总重量为基准计,任选地用 0.1-10 重量%的隔离剂处理所述湿粒料或干粒料,

其中所述嵌段共聚物的具有以下特征:

i. 具有以下通式所示的分子结构

S-EB-S(1) 或 (S-EB) n X(2),

式中各 S 独立地是主要为苯乙烯的聚合物嵌段,EB 是主要为丁二烯的氢化聚合物嵌段, n 是 2, X 是偶联剂的残基,

ii. 聚苯乙烯含量为 17-24 重量%,

iii. 聚苯乙烯嵌段 (S) 的表观分子量为 5,000-12,000,

iv. 前体聚丁二烯嵌段 (EB) 前体中的 1,2- 加成度为 60-85 摩尔%,

v. 包含氢化度至少为 80% 的嵌段 EB,

vi. 相对于嵌段共聚物总量,任选的双嵌段 S-EB 的含量最高为 10 摩尔%。

12. 一种制备用于制造保护膜的粒料形式的粘合剂组合物的方法,该方法包括以下步骤:

(i) 向挤出机内独立的进料口加入以下组分:包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段以及至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段的嵌段共聚物,以所述嵌段共聚物为 100 重量份计,10-80 重量份的增粘性树脂或 20-60 重量份的增塑剂,任选的 10-50 重量份的聚 1-丁烯,以及任选的最高 40 重量份的芳族树脂;

(ii) 对挤出机中的组分进行掺混和挤出,制得挤出物;

(iii) 用水下制粒机对所述挤出物进行制粒,制得湿粒料;

(iv) 干燥所述湿粒料以制得包含粘合剂组合物的粒料,以组合物总重量为基准计,任选地用 0.1-10 重量%的隔离剂处理所述湿粒料或干粒料,

其中所述嵌段共聚物的具有以下特征:

i. 具有以下通式所示的分子结构

$S-EB-S(1)$ 或 $(S-EB)_nX(2)$,

式中各 S 独立地是主要为苯乙烯的聚合物嵌段,EB 是主要为丁二烯的氢化聚合物嵌段,n 是 2,X 是偶联剂的残基,

ii. 聚苯乙烯含量为 17-24 重量%,

iii. 聚苯乙烯嵌段(S)的表观分子量为 5,000-12,000,

iv. 前体聚丁二烯嵌段(EB)前体中的 1,2-加成度为 60-85 摩尔%,

v. 包含氢化度至少为 80%的嵌段 EB,

vi. 相对于嵌段共聚物总量,任选的双嵌段 S-EB 的含量最高为 10 摩尔%。

13. 成形制品,用权利要求 1 所述的保护膜保护。

保护膜和压敏粘合剂

[0001] 描述

[0002] 保护膜和压敏粘合剂组合物

发明领域

[0003] 本发明涉及压敏粘合剂组合物和包含所述压敏粘合剂组合物的保护膜。更具体来说,本发明涉及带材或片材形式的保护膜,其包括 α -烯烃(优选乙烯和/或丙烯)的均聚物或共聚物的衬底层,以及压敏粘合剂组合物,所述组合物包含:源自乙烯基芳族化合物和共轭二烯的至少一种嵌段共聚物,增粘性树脂和/或聚(α -烯烃)或增塑剂。

背景技术

[0004] 美国专利第6,465,557 B1号(克莱顿(KRATON)Polymers U.S.LLC)揭示了一种用于吸附剂制品的热熔、压敏定位粘合剂,所述吸附剂制品是例如卫生巾、尿布、妇女卫生巾、纸尿裤和尿布衬垫。

[0005] 所述粘合剂包含:

[0006] a. 6-15 重量%氢化的苯乙烯-(丁二烯和/或异戊二烯)-苯乙烯嵌段共聚物,其中乙烯基含量大于 50 重量%,

[0007] b. 50-80 重量%的增粘性树脂,其具有芳香性,使得 MMAP 浊点至少为 45°C,

[0008] c. 5-35 重量%的增塑剂,

[0009] 所述组分 a), b) 和 c) 的总重量百分数,即这三个组分之和为 100。

[0010] 在美国专利第 6,465,557 B1 号中,氢化之前嵌段共聚物中优选的乙烯基含量为 70-80 重量%,粘合剂组合物中优选的嵌段共聚物含量为 8-11 重量%。嵌段共聚物中优选的聚(苯乙烯)含量为 10-40 重量%。

[0011] 美国专利第 6,465,557 B1 号中所述和示例的粘合剂组合物的一个显著的缺点在于它们包含大量的增塑油(例如 TUFFLO 6056),已发现,在除去所述保护膜之后,这些增塑油会残留在用所述保护膜保护的表面上。人们会认识到,对于一些种类的产品来说,在待保护的表面上的这些残留物是无法接受的。

[0012] 美国专利第 5,427,850 号(积水化学公司(Sekisui Chemical Co.))揭示了一种压敏粘合剂组合物,该组合物包含:100 重量份的至少一种嵌段共聚物,该嵌段共聚物选自:通式 A-B-A 表示的嵌段共聚物以及通式 A-B 表示的嵌段共聚物,其中 A 表示苯乙烯聚合物嵌段,B 表示丁二烯聚合物嵌段、异戊二烯嵌段或者通过这些聚合物氢化制得的聚合物嵌段;10-200 重量份的增粘性树脂;以及 25-200 重量份的聚烯烃。还揭示了压敏粘合剂带材或片材,其包含所述压敏粘合剂组合物作为压敏粘合剂层。

[0013] WO 00/77118(克莱顿Polymers Research BV)揭示了一种粘合剂组合物,其包含:(i) 嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段;(ii) 每 100 重量份嵌段共聚物包含 20-80 重量份的至少部分氢化的增粘性树脂;(iii) 每 100 重量份嵌段共聚物包含 0-40 重量份的芳族树脂;(iv) 每 100 重量

份嵌段共聚物包含 10-60 重量份的聚-1-丁烯;(v) 每 100 重量份嵌段共聚物包含 0-25 重量份的增塑剂。所述文献还揭示了一种制备包含所述粘合剂组合物的粒料的方法,以及通过例如共挤出制得的保护膜,所述保护膜包括衬底层以及包含上述粘合剂组合物的粘合剂层。

[0014] 根据美国专利第 5,427,850 号和 WO 00/77118 的组合物的共同之处在于它们包含苯乙烯嵌段共聚物,中嵌段(midblock)相容性增粘性树脂(即能够与氢化的聚(共轭二烯)嵌段相容)和聚烯烃。后者通常是所述组合物中最廉价的组分。因此其大量使用。另一方面,所述聚烯烃无法为粘合剂组合物所需的性质作出贡献。例如,保护膜的制造商在寻找能够包含大量廉价的聚烯烃、同时还能具有极佳的粘合性(通常根据剥离粘合性确定)和良好的加工性(通常根据熔体流动速率确定)的粘合剂组合物。

[0015] 因此,人们需要得到一种压敏粘合剂组合物,其能够将高剥离粘合性与熔体流动速率(根据 ASTM D-1238 的 MFR,条件 E,190°C,负荷 2.16 千克)为 5-20 克/10 分钟结合起来。

发明内容

[0016] 本发明涉及压敏粘合剂组合物,还涉及带材或片材形式的保护膜,该保护膜包括衬底层和所述压敏粘合剂组合物。用于本发明保护膜的压敏粘合剂组合物包含以下组分:包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭)二烯嵌段的嵌段共聚物;任选的增粘性树脂;任选的聚烯烃;任选的增塑剂;以及任选的抗氧化剂。本发明还涉及一种用于制造包含所述压敏粘合剂组合物的保护膜的粒料的制造方法,所述保护膜的制造方法,以及用所述保护膜保护的成形制品。

具体实施方式

[0017] 本发明涉及压敏粘合剂组合物和包含衬底和所述压敏粘合剂组合物的保护膜。更具体来说,本发明涉及一种保护膜,该保护膜包括衬底和压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含:

[0018] (I)100 重量份(pbw)的嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭)二烯嵌段,

[0019] (II)0-200pbw 的增粘性树脂,

[0020] (III)0-50pbw 的聚烯烃,

[0021] (IV)0-100pbw 的增塑剂,以及

[0022] (V)0-5pbw 的抗氧化剂

[0023] 组分(II),(III),(IV)和(V)中的至少一种是存在的,所述嵌段共聚物的特征如下:

[0024] i. 具有以下通式所示的分子结构

[0025] S-EB-S(1)或(S-EB)_nX(2),

[0026] 式中各 S 独立地是主要为苯乙烯的嵌段,EB 是主要为丁二烯的氢化聚合物嵌段,n 是等于或大于 2 的整数,X 是偶联剂的残基,

[0027] ii. 聚(苯乙烯)含量约为 17-24 重量%,

[0028] iii. 聚(苯乙烯)嵌段(S)的表观分子量约为 5,000-11,000,

[0029] iv. 前体聚(丁二烯)嵌段(EB)前体中的 1,2-加成度(乙烯基含量)约为 60-85(摩尔/摩尔),

[0030] v. 嵌段 EB 的氢化度至少约为 80%、优选至少约为 90%,

[0031] vi. 相对于嵌段共聚物总量,任选的双嵌段 S-EB 含量最高约为 10 摩尔%、优选最高约 5 摩尔%。

[0032] 在本发明保护膜的一个优选实施方式中,所述压敏粘合剂组合物包含:

[0033] (I)100 重量份(pbw)的嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段;

[0034] (II)10-200pbw 的增粘性树脂;

[0035] (III)0-50pbw 的聚烯烃,所述聚烯烃的熔体流动速率约为 0.1-30 克/10 分钟(根据 ASTM D-1238,条件 E,190°C,2.16 千克负荷),

[0036] (IV)0-5pbw 的抗氧化剂

[0037] 以制得具有高剥离粘合性(即在 23°C 的剥离粘合性 90 至少为 40 牛/25 毫米)且 MFR 约为 5-20 克/10 分钟(根据 ASTM D-1238,条件 E,190°C,负荷 2.16 千克)的组合物。

[0038] 本发明所述保护膜的进一步优选的实施方式使用包含以下组分的压敏粘合剂组合物:

[0039] (I)100 重量份(pbw)嵌段共聚物,其包含至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个氢化的聚(共轭二烯)嵌段,

[0040] (II)20-70pbw 的增塑剂,

[0041] (III)0-5pbw 的抗氧化剂。

[0042] 在此实施方式中,更优选使得压敏粘合剂组合物中每 100pbw 嵌段共聚物包含 15-50pbw 的增塑剂。

[0043] 本发明还涉及基本上由粘合剂层和底材层组成的保护膜。如果需要的话,所述粘合剂层还可进一步用硅化纸之类的保护层叠片覆盖。

[0044] 所述底材层优选是可挤出的底材层。例子包括聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯、以及聚乙烯和聚丙烯的共聚物。包括在本发明之内用来制备保护膜的聚烯烃的一些非限制性的种类包括但不限于例如:乙烯均聚物和共聚物,丙烯/ α -烯烃共聚物(即丙烯/丁烯共聚物和丙烯/乙烯/丁烯共聚物),以及高抗冲聚丙烯。代表性的聚烯烃包括例如但不限于基本线型的乙烯聚合物,均匀支化的线型乙烯聚合物,非均匀支化的线型乙烯聚合物,包括但不限于线型低密度聚乙烯(LLDPE),超低或极低密度聚乙烯(ULDPE 或 VLDPE),中密度聚乙烯(MDPE),高密度聚乙烯(HDPE)和高压低密度聚乙烯(LDPE)。

[0045] 嵌段共聚物

[0046] 关于本发明的压敏粘合剂组合物,所述组合物包含:含有至少两个聚(单乙烯基芳烃)嵌段以及至少一个氢化聚(共轭)二烯嵌段的嵌段共聚物;以及选自以下的各种任选的组分:增粘性树脂,聚烯烃,增塑剂和抗氧化剂。本发明的特征是氢化的苯乙烯嵌段共聚物(下面也称为氢化的聚(单乙烯基芳烃)嵌段共聚物)。用于本发明的粘合剂组合物的氢化的嵌段共聚物是人们已知的。例如所述聚合物揭示于 WO 03064527 和 WO 03064528,该文献揭示了用于制造纤维、纤丝、熔喷法非织造织物或纺粘的非织造织物或流延膜或吹塑

膜的组合物,还可参见美国专利第 5,777,043 号,该专利揭示了密封剂组合物,这些专利都全文通过参考文献结合于此。保护膜和用于这些膜的压敏粘合剂组合物未在 WO 03064527, WO 03064528 或美国专利第 5,777,043 号中揭示。

[0047] 用于根据本发明的保护膜的粘合剂组合物包含至少一种主要源自苯乙烯和主要源自丁二烯的嵌段共聚物。在本发明的说明书中,术语“主要为苯乙烯”表示基本为纯苯乙烯,或者是包含至少 95 重量%的苯乙烯和少量其它共聚单体的混合物。在本发明的说明书中,术语“主要为丁二烯”表示基本为纯的丁二烯,或者是包含至少 95 重量%丁二烯和少量其它共聚单体的混合物。所述聚苯乙烯嵌段中少部分的其它共聚单体可以由结构相关的共聚单体组成,例如 α -甲基苯乙烯,对甲基苯乙烯,邻甲基苯乙烯,对叔丁基苯乙烯,二甲基苯乙烯和乙烯基萘,或者是丁二烯。所述聚(丁二烯)嵌段中少部分的其它共聚单体可以由异戊二烯或苯乙烯组成。但是,优选根据本发明要使用的嵌段共聚物包含基本纯的苯乙烯以及基本纯的丁二烯的嵌段。

[0048] 根据本发明的嵌段共聚物可以是支化的或线型的,可以是三嵌段、四嵌段或多嵌段的。所述嵌段共聚物具有以下通式表示的结构:

[0049] $S-EB-S(1)$ 或 $(S-EB)_nX(2)$

[0050] 式中各 S 独立地是主要为苯乙烯的聚合物嵌段,EB 是主要为丁二烯的氢化的聚合物嵌段,氢化度至少约为 80%,优选至少约为 90%,更优选至少约为 95%,n 是等于或大于 2 的整数,X 是偶联剂的残基。

[0051] 聚合物嵌段 S 的表观分子量约为 5,000-12,000,优选约为 6,000-11,000,更优选约为 5,000-10,500。

[0052] 在本发明的嵌段共聚物中,以嵌段共聚物的总量为基准计,所述聚苯乙烯的含量约为 17-24% w,优选约为 19-21% w。中嵌段前体中的 1,2 加成(乙烯基含量)约为 60-85%,优选约为 65-80%。

[0053] 根据本发明的全部的嵌段共聚物各自的总表观分子量(M_w ,通过高效液相渗透尺寸排阻色谱(LHPSEC)测得,用聚苯乙烯表示)约为 80,000-150,000,优选约为 100,000-150,000(使用根据 ASTM D-5296-97 的方法)。

[0054] 在用于本发明保护膜的压敏粘合剂组合物中使用的嵌段共聚物可通过本领域任意已知的方法制备,包括众所周知的全序列聚合法,还可任选地结合再引发和活性的(living)初始制备的预共聚物的偶联,例如参见美国专利第 3,231,635 号,美国专利第 3,251,905 号,美国专利第 3,390,207 号,美国专利第 3,598,887 号,美国专利第 4,219,627 号,EP 0413294A2,EP 0387671 B1,EP 0636654A1 和 WO 94/22931,这些专利各自通过参考文献结合于此。

[0055] 根据本发明的嵌段共聚物还可通过例如使用偶联剂使得由阴离子聚合反应制备的活性二嵌段共聚物偶联、或者通过序列聚合而制备。优选采用后者。应当理解通过偶联剂使得活性二嵌段共聚物偶联、并且对剩余的活性嵌段共聚物封端制得的嵌段共聚物最终会包含少量(即约小于 10 摩尔%,优选约小于 5 摩尔%)的二嵌段共聚物,其包含相同的 S 嵌段(所述含量是相对于嵌段共聚物总重量的摩尔百分数)。如上所述,当使用序列聚合的时候,用于本发明组合物的嵌段共聚物不含任何可检测量的二嵌段共聚物。当所述嵌段共聚物通过偶联制备的时候,所述偶联剂可以是本领域已知的任意二官能或多官能偶联

剂,例如二溴乙烷、四氯化硅、己二酸二乙酯二乙烯基苯、二甲基二氯硅烷、甲基氯代硅烷、四甲氧基硅烷,其中优选的是二溴代苯,四甲氧基硅烷和二甲基氯代硅烷。该制备途径中其它优选的偶联剂为不含卤素的偶联剂,例如 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和双酚 A 的二缩水甘油醚(例如 EPON 825 和 EPON 826,它们各自购自海克辛专业化学公司(Hexion Specialty Chemicals),该公司的前身是鉴别性能产品公司(Resolution Performance Products))。

[0056] 共轭二烯烃的阴离子聚合反应通常用二乙基醚或乙二醇二乙醚(ethylglyme, 1,2-二乙氧基乙烷)之类的结构改性剂进行控制,以得到所需量的 1,2-加成。如 Re 27, 145(其通过参考文献结合于此)所述,丁二烯聚合物或共聚物的 1,2-加成程度会显著地影响氢化之后的弹性体性能。另外丁二烯聚合物的 1,2-加成还会显著而惊人地影响上述聚合物。更具体来说,通过在最终溶液中存在约 300ppm 的 1,2-二乙氧基丙烷(DEP)的情况下进行聚合,获得了 78% 的 1,2-加成(在本发明的范围之内)。

[0057] 一般来说,可用于本发明的聚合物可以通过在约 -150°C 至 300°C 、优选约 $0-100^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在合适的溶剂中,使得一种或多种单体与有机碱金属化合物接触而制备。特别有效的聚合引发剂是具有以下通式的有机锂化合物

[0058] RLi

[0059] 其中 R 是包含 1-20 个碳原子的脂族、脂环族、烷基取代脂环族、芳族或烷基取代的芳烃基团,其中优选仲丁基。

[0060] 合适的溶剂包括可用于聚合物的溶液聚合的那些,包括脂族、脂环族、烷基取代的脂环族、芳族和烷基取代的芳烃、醚及其混合物。合适的溶剂则包括脂族烃,例如丁烷、戊烷、己烷和庚烷;脂环烃,例如环戊烷、环己烷以及环庚烷;烷基取代的脂环烃,例如甲基环己烷和甲基环庚烷;芳烃,例如苯;以及烷基取代的烃,例如甲苯和二甲苯;以及醚,例如四氢呋喃、二乙基醚和二正丁基醚。优选的溶剂是环戊烷或环己烷。

[0061] 能够理解最终应用的嵌段共聚物中的 EB 嵌段优选选择性氢化至至少约 95%,所述聚(苯乙烯)嵌段未被氢化,或仅氢化最高约 5%。这些聚合物的氢化可通过各种完善的工艺进行,包括在以下催化剂的存在下进行氢化:例如阮内镍,贵金属,例如铂和钯,以及可溶性过渡金属催化剂。在可采用的合适的氢化工艺中,将含二烯烃的聚合物或共聚物溶解在环己烷之类的惰性烃类稀释剂中,然后在可溶性氢化催化剂的存在下与氢气反应进行氢化。这些工艺揭示于美国专利第 3, 113, 986 号,美国专利第 4, 226, 952 号和美国专利再颁第 27, 145 号,其内容通过参考文献结合于此。聚合物通过这样一种方式氢化,以使得制得的氢化的聚合物中,在聚丁二烯嵌段中残余的不饱和基团含量(相对于它们氢化之前的原来不饱和基团含量)小于 5 重量%,优选小于 1 重量%,更优选尽可能接近 0%。也可将钛催化剂(例如美国专利第 5, 039, 755 号所述,该专利通过参考文献结合于此)用于所述氢化过程。

[0062] 最终应用的选择性氢化的嵌段共聚物也可由线型嵌段共聚物的混合物或者线型嵌段共聚物与支化嵌段共聚物的混合物组成。

[0063] 任选组分

[0064] 在本发明的粘合剂组合物中还可包含各种任选的组分。可用的合适的增粘性树脂包括与本发明氢化的聚(共轭二烯)嵌段相容的那些,选自相容性的 C_5 烃类树脂,氢化

的 C_5 烃类树脂, 苯乙烯化的 C_5 树脂, C_5/C_9 树脂, 苯乙烯化的萘烯树脂, 完全氢化或部分氢化的 C_9 烃类树脂, 松香酯, 松香衍生物及其混合物。所述增粘性树脂的 MMAP 浊点必须至少为 45°C , 以便使得聚合物 / 树脂掺混物具有相容性。能够满足该项要求的市售烃类增粘性树脂包括皮科塔克 (PICCOTAC) 95 脂族树脂 (MMAP = 95°C); 雷加尔瑞兹 (REGALREZ) 树脂系列, 例如雷加尔瑞兹 1085 (85°C) 和雷加尔瑞兹 6108 (54°C), 以及雷加尔莱特 (REGALITE) 树脂系列, 例如 V-1100 (48°C), 雷加尔莱特 S-260 (59°C), 雷加尔莱特 R1100 和雷加尔莱特 R1125 (各自为 99°C), 以及艾空 P140 RESIN (雷加尔瑞兹, 雷加尔莱特, 皮科塔克和艾空 (ARKON) 是商标)。优选的增粘性树脂通过环球法 (根据 ASTM E-28) 测定的软化点为 $75\text{--}140^{\circ}\text{C}$, 例如雷加尔莱特 R 101, 雷加尔莱特 R1100 和雷加尔莱特 R1125 和艾空 P140 树脂。如上所述, 所述增粘性树脂是任选的。但是, 当存在一种或多种增粘性树脂的时候, 以嵌段共聚物为 100 重量份计, 所述增粘性树脂的使用比例优选为 10-200 重量份, 更优选 20-100 重量份, 更加优选 40-80 重量份。

[0065] 聚烯烃也是本发明粘合剂组合物中一种任选的组分。可用来实施本发明的聚烯烃通常源自包含 2-4 个碳原子的 α -烯烃, 优选丁烯的聚合物, 更优选 1-丁烯的聚合物, 任选与其它 α -烯烃共聚物混合, 具有高分子量, 以熔体指数 MI 表示约为 0.1-30 克 / 10 分钟, 优选约 0.5-20 克 / 10 分钟 (根据 ASTM D-1238, 条件 E, 190°C , 负荷 2.16 千克)。尽管可以使用许多种聚烯烃 (根据所用的配方), 但是在许多情况下, 优选的聚 (α -烯烃) 聚合物是聚 1-丁烯 (polybutylene-1) 均聚物或共聚物。更佳的是, 使用的聚 1-丁烯共聚物的结晶度约小于 80%。结晶度在七天后用大角度 X 射线衍射测定。优选结晶度约为 0-60%。较佳的是, 在本文中, 聚 1-丁烯 (聚丁烯) 是一种 1-丁烯聚合物, 其包含约 80%、优选约 95%、更优选约 97% 的全同立构部分。使用聚 1-丁烯标样、通过凝胶渗透色谱法测得重均分子量通常约为 60,000-1,000,000 克 / 摩尔。此外, 合适的聚 1-丁烯的密度约为 0.875-0.925, 优选约为 0.890-0.920。通过 ASTM D-1238 条件 E 在 190°C 和 2.16 千克下测得, 合适的聚 1-丁烯的熔体流动指数约为 0.05-400, 优选约为 0.05-300, 更优选约为 0.1-200, 更优选约为 0.2-20, 最优选约为 0.4-5 dg/min。聚 1-丁烯在 130°C 下在“萘烷” (十氢化萘) 中的特性粘度可大于约 0.07, 优选大于约 7。这些聚 1-丁烯聚合物, 包括它们的制备方法和性质是本领域已知的。包括关于聚丁烯的另外信息的示例性参考文献是美国专利第 4,960,820 号, 其全部内容通过参考文献结合于此。如上所述, 可用于本文的聚 1-丁烯聚合物 (PB) 可以是 1-丁烯的均聚物或共聚物。如果使用 1-丁烯共聚物, 则乙烯、丙烯或包含 5-8 个碳原子的 α -烯烃的非丁烯共聚单体的含量约为 1-50 摩尔%, 优选约为 1-30 摩尔%。可以通过与例如马来酸酐反应对聚 1-丁烯进行改性, 以提高表面活性。合适的聚 1-丁烯可通过例如根据 1-丁烯的齐格勒-纳塔低压聚合制备, 例如根据 DE-A-1,570,353 所述的方法, 在 $10\text{--}100^{\circ}\text{C}$ 、优选 $20\text{--}40^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 使用 TiCl_3 或 $\text{TiCl}_3\text{--AlCl}_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化剂使得 1-丁烯聚合。还可例如使用 $\text{TiCl}_4\text{--MgCl}_2$ 催化剂制得。可通过过氧化物裂解、热处理或辐射进一步处理聚合物, 引发断裂, 制得较高熔融流动材料, 从而获得高熔体指数。蒙泰尔 (Montell) 销售的聚 1-丁烯 (Polybutene-1) PB-8310 和 PB-0300 是特别合适的聚合物。PB-8310 是 1-丁烯和 6 摩尔% 乙烯的共聚物, 在 190°C 和 2.16 千克条件下的熔体指数为 3.0 克 / 10 分钟, 结晶度为 34%, 密度为 0.895。PB-0300 是 1-丁烯的均聚物, 在 190°C 和 2.16 千克条件下的熔体指数为 4.0 克 / 10 分钟, 结晶度为 55%, 密度为 0.915。七天后用大角度 X-射线

衍射测得聚 1-丁烯均聚物的结晶度通常至少为 30 重量%，但是优选小于 70 重量%。

[0066] 已经发现具有低分子量或蜡状的聚烯烃无法成功地应用，因此在本发明范围之外。根据本发明使用的聚烯烃优选包含最少的低分子量产物。更具体来说，在正戊烷沸点温度下回流时萃取到正戊烷中的低分子量产物含量优选小于 1.0 重量%。当低分子量产物的含量超过 1.0 重量%的时候，随着温度变化和时间推移，整个组合物的粘性会变差，其粘合强度会降低。

[0067] 如上所述，将聚烯烃用于粘合剂组合物是任选的。当使用聚烯烃的时候，以嵌段共聚物的重量为 100 重量份计，所述聚烯烃的比例为 0.01-50 重量份，优选为 10-50 重量份，更优选为 25-50 重量份。

[0068] 增塑剂是本领域技术人员众所周知的，也是本发明配方中任选的组分。通常，通过加入增塑剂可以减小聚合物混合料的硬度。增塑剂通常能够至少与嵌段共聚物 (I) 中的氢化的共轭二烯嵌段相容。

[0069] 常用的增塑剂的例子包括油，优选环烷油或石蜡油（根据 DIN 51378 测得碳芳族类 < 5%，优选 < 2%，更优选为 0%），更优选为石蜡油。其它可用于本发明的增塑剂的例子为，无规聚合或序列聚合的苯乙烯和共轭二烯的低聚物，共轭二烯的低聚物，所述共轭二烯是例如丁二烯或异戊二烯，液态聚 1-丁烯和乙烯-丙烯-二烯橡胶，所有这些物质的重均分子量约为 300-35000，优选约为 300-25,000，更优选约为 500-10,000。特别优选的油是白矿物油。当使用增塑剂的时候，以嵌段共聚物的重量为 100 重量份计，增塑剂的比例为 1-100 重量份，优选为 10-80 重量份，更优选为 20-70 重量份。

[0070] 抗氧化剂也是本发明配方中任选的组分。更具体来说，以嵌段共聚物的重量为 100 重量份计，在所述粘合剂组合物中，艾戈诺克斯 (IRGANOX) 1330 或 1010，约什诺克斯 (YOSHINOX) 425，或者萨米利泽 (SUMILIZER) GS 之类的抗氧化剂的含量可为 0.1-5 重量份，优选 0.1-5 重量份（艾戈诺克斯，约什诺克斯和萨米利泽是商标）。

[0071] 另外的任选组分

[0072] 以嵌段共聚物的重量为 100 重量份计，所述粘合剂组合物还可包含 0-40 重量份的聚（单乙烯基芳族嵌段）相容性树脂，优选其含量为 10-40 重量份，更优选为 20-40 重量份。这些树脂是本领域技术人员众所周知的。合适的树脂的例子包括苯并呋喃-茛树脂，聚茛树脂，聚（甲基茛）树脂，聚苯乙烯树脂，乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯树脂， α -甲基苯乙烯树脂和聚苯醚，特别是聚（2,6-二甲基-1,4-苯醚）。聚（单乙烯基芳烃）相容性树脂例如以下商标销售：赫库斯 (HERCURES)，恩德科斯 (ENDEX)，克里斯塔勒克斯 (KRISTALLEX)，讷乌凯姆 (NEVCHEM) 和皮科泰克斯 (PICCOTEX)。

[0073] 以所述粘合剂组合物的总量为基准计，所述粘合剂组合物还可包含 0.1-10 重量%、更优选 0.2-5 重量%的隔离剂。所述隔离剂是很细的粉末，平均粒度为 1 纳米至 100 微米，优选为 5 纳米至 10 微米。通过使用隔离剂，可以得到能够自由流动的粘合剂组合物。在本文中，术语“自由流动的粘合剂组合物”表示包含隔离剂、而且其中组合物的颗粒不会互相粘合的本发明的粘合剂组合物。原则上，可以使用任意这样的细小粉末，但是优选使用聚烯烃（例如聚乙烯），二氧化硅，滑石或碳酸钙粉末。市售二氧化硅粉末的例子包括但不限于阿若斯尔 (AEROSIL) R972（平均粒度约为 16nm），阿若斯尔 200（平均粒度约为 12nm），斯泊奈特 (SIPERNAT)，杜罗斯尔 (DUROSIL)，杜莱克斯 (DUREX) 和艾卓斯尔

(ULTRASIL) (平均粒度约为 16nm) (阿若斯尔, 斯泊奈特, 杜罗斯尔, 杜莱克斯和艾卓斯尔是商标)。市售碳酸钙粉末的例子包括但不限于杜卡尔 (DURCAL) 5 (平均粒度约为 $6\mu\text{m}$) 和米利卡 (MILLICARB) (平均粒度约为 $3\mu\text{m}$) (杜卡尔和米利卡是商标)。以所述组合物的总重量为基准计, 所述隔离剂的用量通常为 0.05-10 重量%, 优选为 0.1-5 重量%。

[0074] 除了上述组分以外, 所述粘合剂组合物可包含一种或多种辅助组分, 例如稳定剂, 阻燃剂, 防粘连剂和防滑剂。以粘合剂组合物的总重量为基准计, 这些组分的含量通常为 0.1-5 重量%, 优选为 0.1-1 重量%。

[0075] 应当理解在本发明的另一些方面中, 除了本发明的保护膜以外, 所述压敏粘合剂组合物包含一种或多种前文所述的组分 (包含至少两个聚 (单乙烯基芳烃) 嵌段以及至少一个氢化的聚 (共轭) 二烯嵌段的嵌段共聚物, 增粘性树脂, 聚烯烃, 增塑剂和抗氧化剂)。更具体来说, 一种制备包含前文所述的压敏粘合剂组合物的粒料的方法, 所述粒料要在制备所述保护膜的时候进一步加工; 一种制造所述保护膜的方法, 以及用前文所述的保护膜保护的成形制品。

[0076] 关于制备包含上述粘合剂组合物的粒料的方法, 所述方法包括使用挤出机和水下制粒机。挤出机是本领域技术人员公知的, 可以在市场上购得。较佳的是, 所述挤出机是双螺杆挤出机, 更优选是同向旋转双螺杆挤出机。水下制粒机是本领域技术人员众所周知的, 可以在市场上购得。已经发现其它制粒机, 例如平面切割机和线料造粒机不太适合, 这是因为使用平面切割机或线料造粒机无法获得均一的粒料粒度分布。另外, 大多数粘合剂组合物倾向于在平面切割机内附聚或者粘着在线料造粒机的切刀上, 使得这些粘合剂组合物不易于制成粒料的形式。

[0077] 根据一个实施方式, 本发明涉及一种制备包含粘合剂组合物的粒料的方法, 所述方法包括: (i) 将以下组分干掺混以制得干掺混物: 包含至少两个聚 (单乙烯基芳烃) 嵌段以及至少一个氢化的聚 (共轭二烯) 嵌段的嵌段共聚物, 以所述嵌段共聚物为 100 重量份计, 10-80 重量份的增粘性树脂, 最高 50 重量份的聚 1-丁烯, 任选的最高 40 重量份的芳族树脂;

[0078] (ii) 在挤出机中对所述干掺混物进行挤出, 制得挤出物;

[0079] (iii) 用水下制粒机对所述挤出物进行制粒, 制得湿粒料;

[0080] (iv) 干燥所述湿粒料, 制得包含所述粘合剂组合物的粒料, 任选地用 0.1-10 重量% (以组合物总重量为基准计) 的隔离剂处理所述湿粒料或干粒料。

[0081] 根据另一个实施方式, 本发明涉及制备包含粘合剂组合物的粒料的方法, 该方法包括:

[0082] (i) 向挤出机内独立的进料口加入以下组分: 包含至少两个聚 (单乙烯基芳烃) 嵌段以及至少一个氢化的聚 (共轭二烯) 嵌段的嵌段共聚物, 以所述嵌段共聚物为 100 重量份计, 10-80 重量份的增粘性树脂, 或 20-60 重量份的增塑剂, 任选的 10-50 重量份的聚 1-丁烯, 和任选的最高 40 重量份的芳族树脂;

[0083] (ii) 对挤出机中的组分进行掺混和挤出, 制得挤出物;

[0084] (iii) 用水下制粒机对所述挤出物进行制粒, 制得湿粒料;

[0085] (iv) 干燥所述湿粒料以制得包含粘合剂组合物的粒料, 任选地用 0.1-10 重量% (以组合物总重量为基准计) 的隔离剂处理所述湿粒料或干粒料。

[0086] 根据另一个方面,本发明涉及通过将可挤出的底材层和本发明所述的粘合剂层共挤出以制备保护膜的方法,该方法包括向第一挤出机加入粘合剂组合物以形成粘合剂层,向第二挤出机加入所述底材组合物以形成底材层,使得所述粘合剂组合物和底材组合物熔融,分别用所述第一挤出机和第二挤出机将所述基本熔融的粘合剂组合物和底材组合物同时输送到与所述第一挤出机和第二挤出机水力流通的模头,共挤出包括粘合剂层和底材层的膜。所述模头优选是多料道模头。在所述第一挤出机和第二挤出机的挤出工艺的下stream通常具有流延膜工艺或吹塑膜工艺。这两种工艺都是本领域众所周知的,其描述见《化学技术百科全书 (Encyclopaedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer)) 》,1996,第 19 卷,塑料加工一章,第 290-316 页,这些页内的内容通过参考文献结合于此。

[0087] 在用水下制粒机制备粒料的工艺中,发现宜向制粒机的水中加入消泡剂和洗涤剂以防粒料附聚。

[0088] 本发明的另一个方面由用如上所述的保护膜覆盖的成形制品所构成。

[0089] 在以下实施例中将进一步描述本发明,但是本发明的范围不限于这些实施方式。

[0090] 实施例

[0091] 通过以下步骤制得包含粘合剂组合物的粒料:首先将以下组分在转鼓混合机中干混合 30 分钟:嵌段共聚物,氢化增粘性树脂,聚烯烃和抗氧化剂。然后将这样制得的干掺混物加入装有 GALA(商标)水下制粒机的 MARIS(商标)单口双轴挤出机。向制粒机的水中加入洗涤剂和消泡剂 (TEGO 消泡剂 1488,在 HORDAMER PE03 皂中的含量为 0.01 重量%),以避免湿粒料的附聚 (TEGO 和 HORDAMER 是商标)。所述湿粒料用离心干燥机和干空气流干燥。加入滑石粉或聚乙烯粉作为隔离剂。

[0092] 用于所述实施例的嵌段共聚物 A 和 B 是选择性氢化的嵌段共聚物,源自苯乙烯和丁二烯,其特征分别是:

[0093] 1. 通过全序列聚合制得的三嵌段共聚物,聚(苯乙烯)嵌段各自的表观分子量为 10,000,总表观分子量为 135,000,氢化之前聚(丁二烯)嵌段中的乙烯基含量为 68%,聚(苯乙烯)含量为 20%;

[0094] 2. 氢化的三臂 (triarmed) 嵌段共聚物 (S-EB)₃X,其在表观分子量为 6200 的臂中包含 S 嵌段,总表观分子量为 148,000,氢化之前的乙烯基含量为 77%,聚(苯乙烯)含量为 20%。

[0095] 用于该实施例中的聚烯烃是聚 1-丁烯共聚物 PB 0300,由蒙泰尔销售。

[0096] 实施例中使用的增粘性树脂分别是雷加尔莱特 R1125 和艾空 P140,艾戈诺克斯 NG 1330 用作抗氧化剂。

[0097] 制备以下粒料,测定肖氏 A 硬度和熔体流动速率,列于表 1-3。

[0098] 在给定的比较例 (a)-(d) 中,使用市售的嵌段共聚物克莱顿 G-1730。

[0099] 表 1,比较例

[0100]

	a	b	c	d
克莱顿 G1730*	100	100	100	100
嵌段共聚物A	0	0	0	0
嵌段共聚物B		0	0	0
雷加尔莱特 R1125	48	60	60	48
艾空 P140		0	0	0
PB0300	12	12	0	0
艾戈诺克斯NG1330	0.5	0.5	0.5	0.5
	160.5	172.5	160.5	148.5
肖氏A硬度	49	42	37	44
PA90, 23℃, 牛/25毫米	13	20	40(±6)	24
PA90, 60℃, 牛/25毫米	18	23	31(±1)	37
MFR, 190℃, 克/10分钟, 190℃, 2.16千克	7.5	11	16.5	8.5

[0101] • 一种工业嵌段共聚物品级,迄今为止在用于保护膜的结合剂组合物中使用。

[0102] 所具体说明的 PA 值是最大值。

[0103] 在使用 24 小时之后进行测试。

[0104] MFR 用 ASTM D-1238, 条件 E 测量。

[0105] 表 2, 实施例

[0106]

	1	2	3	4
克莱顿 G1730*	0	0	0	0
嵌段共聚物A	100	100	100	100
嵌段共聚物B	0	0	0	0
雷加尔莱特 R1125	48	60	60	48
艾空 P140	0	0	0	0
PB0300	12	12	0	0
艾戈诺克斯NG1330	0.5	0.5	0.5	0.5
	160.5	172.5	160.5	148.5
肖氏A硬度	24	26	27	29
PA90, 23℃, 牛/25毫米	28	68	64	66
PA90, 60℃, 牛/25毫米	31	73-背衬 断裂	70-背衬 断裂	66
MFR, 190℃, 克/10分钟, 190℃, 2.16千克	<1	1.5	1.5	<1
MFR, 190℃, 克/10分钟, 190℃, 5千克	<1	5.5	5	2.5

[0107] MFR 用 ASTM D-1238, 条件 E 测定。

[0108] 表 3, 实施例 (续)

[0109]

	5	6	7	8
克莱顿 G1730*	0	0	0	0
嵌段共聚物A	0	0	0	0
嵌段共聚物B	100	100	100	100
雷加尔莱特 R1125	60	48	0	0
艾空 P140	0	0	60	48
PB0300	0	0	0	0
艾戈诺克斯NG1330	0.5	0.5	0.5	0.5
	160.5	148.5	160.5	148.5
肖氏A硬度	31	33	36	35
PA90, 23℃, 牛/25毫米	45	52	52-拉开 (zip)	50-拉开 (zip)
PA90, 60℃, 牛/25毫米	48	60	70-背衬 断裂	70-背衬 断裂
MFR, 190℃, 克/10分钟, 190℃, 2.16千克	24	16	18	10

[0110] MFR,用 ASTM D-1238,条件 E 测量。