

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816348.9

[51] Int. Cl.

C09J 193/04 (2006.01)

C09J 11/00 (2006.01)

C08G 61/02 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1311048C

[22] 申请日 2003.5.9 [21] 申请号 03816348.9

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 13 [33] US [31] 60/379,945

[86] 国际申请 PCT/IB2003/002303 2003.5.9

[87] 国际公布 WO2003/095514 英 2003.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.10

[73] 专利权人 阿利桑那化学公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 A·德斯潘德 G·A·罗科

[56] 参考文献

JP7082541A 1995.3.28

JP9286962A 1997.11.4

审查员 屠忻

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

苯酚改性的松香萜烯树脂

[57] 摘要

本发明涉及一种由松香、萜烯和苯酚制备的苯酚改性的松香萜烯树脂，其中所述松香和苯酚的重量比是大约 2.00 – 大约 3.00，所述松香和萜烯的重量比是大约 1.40 – 大约 2.40。本发明的苯酚改性的松香萜烯树脂可用作热熔胶的增粘剂，所述热熔胶可在低应用温度下施用，并且更优选同时具有耐高温性和耐低温性。

1. 一种苯酚改性的松香萜烯树脂, 所述树脂通过松香、萜烯和苯酚反应制备, 其中所述松香和苯酚的重量比是 2.0-3.0, 所述松香和萜烯的重量比是 1.4-2.4。

2. 权利要求 1 的树脂, 其中所述松香和苯酚的重量比是 2.0-2.8。
3. 权利要求 2 的树脂, 其中所述松香和苯酚的重量比是 2.1 -2.8。
4. 权利要求 3 的树脂, 其中所述松香和苯酚的重量比是 2.1 -2.7。
5. 权利要求 1 的树脂, 其中所述松香和萜烯的重量比是 1.4 -2.2。
6. 权利要求 5 的树脂, 其中所述松香和萜烯的重量比是 1.5 -2.2。
7. 权利要求 5 的树脂, 其中所述松香和萜烯的重量比是 1.5 -2.0。
8. 权利要求 1 的树脂, 所述树脂的分子量和软化点的比率小于

10。

9. 权利要求 8 的树脂, 其中所述分子量和软化点的比率是 2 - 小于 10。

10. 权利要求 8 的树脂, 其中所述分子量和软化点的比率是 8.5 -4。

11. 权利要求 1 的树脂, 所述树脂的环球软化点是 125°C -150°C, 酸值是 25-85, 重均分子量是 600 -1000 克/摩尔。

12. 一种热熔胶, 所述热熔胶包含用作粘合剂聚合物的至少一种乙烯共聚物和用作增粘剂的由松香、C₁₀-萜烯和苯酚反应制备的苯酚改性的松香萜烯树脂, 其中所述松香和苯酚的重量比是 2.0-3.0, 松香和 C₁₀-萜烯的重量比是 1.4-2.4。

13. 权利要求 12 的热熔胶, 其中在所述增粘剂中所述松香和苯酚的重量比是 2.0-2.8。

14. 权利要求 13 的热熔胶, 其中在所述增粘剂中所述松香和苯酚的重量比是 2.1-2.8。

15. 权利要求 14 的热熔胶, 其中在所述增粘剂中所述松香和苯酚的重量比是 2.1-2.7。

16. 权利要求 12 的热熔胶, 其中在所述增粘剂中所述松香和萜烯的重量比是 1.4-2.2。

5 17. 权利要求 16 的热熔胶, 其中在所述增粘剂中所述松香和萜烯的重量比是 1.5-2.2。

18. 权利要求 16 的热熔胶, 其中在所述增粘剂中所述松香和萜烯的重量比是 1.5-2.0。

10 19. 权利要求 12 的热熔胶, 其中所述增粘剂的分子量和软化点的比率小于 10。

20. 权利要求 19 的热熔胶, 其中所述增粘剂的分子量和软化点的比率是 2 至小于 10。

21. 权利要求 19 的热熔胶, 其中所述增粘剂的分子量和软化点的比率是 8.5-4。

15 22. 权利要求 12 的热熔胶, 其中所述增粘剂的环球软化点为 125°C -150°C, 酸值为 25-85, 重均分子量为 600-1000 克/摩尔。

23. 前述权利要求中任一项的热熔胶, 其中所述乙烯共聚物是乙烯和可与乙烯共聚的一种或多种极性单体的共聚物。

20 24. 权利要求 23 的热熔胶, 其中所述乙烯共聚物选自乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸正丁酯、乙烯-丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸酯和对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。

苯酚改性的松香萜烯树脂

5

发明背景

本发明涉及苯酚改性的松香萜烯树脂。本发明的苯酚改性的松香萜烯树脂可用作粘合剂的增粘剂，优选用作具有耐高温、快速固化和良好冷粘性的热熔胶的增粘剂。

10

发明概述

本发明涉及通过松香、萜烯与苯酚反应制备的苯酚改性的松香萜烯树脂，其中松香和苯酚的重量比为大约 2.00-大约 3.00，松香和萜烯的重量比为大约 1.40-大约 2.40。意外地发现，在苯酚改性松香-萜烯的制备中，通过调整松香和萜烯的重量比与松香和苯酚的重量比在上述范围内，得到可用作粘合剂的增粘剂，优选用作可以在低温下应用的热熔胶的增粘剂，更优选用作耐高温和良好冷粘性的热熔胶的增粘剂。通过调整这些重量比，发现可以形成可用作粘合剂的增粘剂的树脂，所述粘合剂具有耐高温(通过热应力测量)、低浊点和可接受的粘度，并优选具有在低温下应用的热熔胶所需的快速固化和良好冷粘性。

20

发明详述

通过松香、萜烯和苯酚反应制备本发明的苯酚改性的松香萜烯树脂，其中松香和苯酚的重量比是大约 2.0 -大约 3.0，松香和萜烯的重量比是大约 1.4 -大约 2.4。优选松香和苯酚的重量比是大约 2.0 -大约 2.8，更优选大约 2.1 -大约 2.8，最优选大约 2.1-大约 2.7，优选松香和萜烯的重量比是大约 1.4 -大约 2.2，更优选大约 1.5 -大约 2.2，最优选大约 1.5 -大约 2.0。

25

本发明的苯酚改性的松香萜烯树脂优选分子量和软化点的比率

小于大约 10。分子量和软化点的比率代表了树脂提供低调配粘度 (通过低分子量)和改进的耐热性(通过高软化点)的能力的常用度量。专业人员可以容易地测定具体的改性的松香-萜烯的分子量和软化点的比率是否小于大约 10。重均分子量(Mw)的测定如下: 将待测物溶解于适合的溶剂(如四氢呋喃), 将所得溶液的试样进行凝胶渗透色谱(GPC)分析。已知分子量的聚苯乙烯标准物(购自许多色谱供应机构, 如 Supelco, Inc. 或 Waters Associates)的保留时间和洗脱曲线得到以克/摩尔表示的重均分子量数据。用 Mettler FP90 Central Processor 和配有软化点环的 Mettler FP83 HT 滴点槽来测定软化点, 并以摄氏度(°C)表示。分子量和软化点的比率为苯酚改性的松香萜烯树脂的分子量除以其软化点。更优选苯酚改性的松香萜烯树脂的分子量和软化点的比率为大约 2-小于大约 10, 最优选小于大约 8.5-大约 4。

优选本发明的苯酚改性的松香萜烯树脂的环球法软化点为 125°C - 大约 150°C, 酸值为 25 - 85, 重均分子量为 600-1000 克/摩尔。

可在酸催化剂存在下, 在有机溶剂中通过松香、萜烯和苯酚按所需重量比反应制备苯酚改性的松香-萜烯。用于制备本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂的松香可以是任何等级的市售的“松香”、或包含松香的原料或其改性形式。松香主要为 C₂₀ 三环稠环一元羧酸(以海松酸和松香酸为代表, 通常被称作“松香酸”)的混合物。可以使用松香中存在的一种或多种包含 C₂₀ 环状羧酸的异构体。适合的松香可有多种来源, 并且可为各种纯度范围。例如, 可以使用木松香, 木松香得自松木干, 收获树干后将树干劈成小片, 用己烷或高沸点石蜡萃取, 然后蒸馏除去己烷或高沸点石蜡, 得到木松香。还可以使用脂松香。划伤松树, 收集流出的树液, 然后蒸馏掉挥发性成分后得到的松香就是脂松香。所述松香可为塔罗油松香, 塔罗油松香是 Kraft 造纸法(即硫酸盐法)制浆工艺的副产物。根据 Kraft 法工艺, 松木和碱以及硫化物一起蒸煮, 制备松浆油皂和作为副产物的粗硫酸盐松节油。酸化得到的松浆油皂, 然后分馏粗浮油得到塔罗油松

香和脂肪酸。根据分馏条件，松香可以包含不同量的脂肪酸。优选用于本发明的松香包含至少 90 %重量的树脂酸和少于 10%重量的脂肪酸。在塔罗油松香中还可存在某些松香的二聚产物，所述二聚产物在分馏过程中形成。标准等级的松香以 Sylvaros® 商品名购自

5 Arizona Chemical Company (Jacksonville, FL)。脂松香(包括中国脂松香)是另一种可用于制备本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂的松香。特别优选用于实施本发明的松香是塔罗油松香、脂松香和木松香。

萜烯是得自 Kraft 法造纸工艺、松节油和柑桔油的环状不饱和 C_{10} 烃。萜烯及其改性形式用于制备本发明的苯酚改性的松香-萜烯。萜烯化合物的实例包括 α -蒎烯、 β -蒎烯、d-柠檬烯、二戊烯(外消旋的柠檬烯)、 δ -3 蒎烯、蒎烯、松油烯等。优选使用 α -蒎烯。

10

酚类化合物具有至少一个直接连接在芳环上的羟基。所有这些酚类化合物可用于制备本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂。所述母体酚类化合物为苯酚自身。其它酚类化合物是苯酚的衍生物，其中 0-2

15 个芳环上的氢被相同数目的取代基取代，所述取代基独立地选自羟基、 C_1 - C_{12} 烷基、被 1 或 2 个选自羟基和苯基的基团取代的 C_1 - C_{12} 烷基、苯基、被 1 或 2 个选自羟基和 C_1 - C_{12} 烷基的基团取代的苯基。苯酚的具体衍生物包括甲苯酚(包括邻、间和对甲苯酚)、1,3,5-二甲苯酚、 C_{1-22} 烷基苯酚、异丙基苯酚、叔丁基苯酚、戊基苯酚、辛基

20 苯酚、壬基苯酚、二酚基丙烷、苯基苯酚、间苯二酚、桉如坚果壳液、双酚 A 和对异丙基酚。在对位(相对于羟基)具有单个取代基的酚类化合物包括对叔丁基苯酚、对辛基苯酚和对壬基苯酚。用于实施本发明的优选的酚类化合物是苯酚。

酸催化剂的实例包括硫酸、盐酸、磷酸、聚磷酸、三氟化硼、三氯化铝、氯化锌和对甲苯磺酸。一种用于制备本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂的特别优选的催化剂是三氟化硼催化剂。优选所述三氟化硼催化剂的用量是大约 8%重量-大约 12%重量，基于苯酚的用量计算。催化剂的量更优选为大约 9.5%-大约 10.5%重量，最优选

25

为大约 10%重量，基于苯酚的用量计算。

用于本发明方法的典型的溶剂包括甲苯、二甲苯或其它芳烃；二氯乙烷、氯仿或其它卤代烃；醚；石脑油或其它脂肪烃；二硫化碳以及芳烃与脂肪烃的混合物。

5 所述反应通常在大约 25°C -大约 45°C，更优选大约 35°C-大约 45°C 下进行。可以通过蒸馏将溶剂和任何未反应的原料从反应混合物中除去，得到树脂状物质。应当理解，根据原料的种类、所用的催化剂和形成的化合物，反应温度和反应时间将不同。

10 如果需要使用色泽浅的树脂，可以在脱色剂(lightening agent)或漂白剂/助剂的存在下，使苯酚、松香和萜烯反应。常规脱色剂的实例可参见美国专利 6,022,947。

 本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂可用作能在低温下应用的热熔胶的增粘剂，所述热熔胶包含粘合聚合物、增粘剂和任选的蜡，更优选所述热熔胶具有耐高温和良好冷粘性。这种低温应用的热熔
15 胶的优选热应力值等于或大于大约 52°C (125°F)，浊点等于或小于大约 104°C (220°F)，在 250°F 下粘度等于或小于大约 1300 cps。

 通常所述改性的松香-萜烯成分的用量为大约 10-大约 60%重量，更优选通常为大约 25 -大约 45%重量，基于粘合剂组合物的重量计算。

20 如本领域技术人员所熟知，任何适用于调配热熔胶的基础聚合物都可以和本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂结合，形成热熔胶。这些聚合物包括无定形聚烯烃、含乙烯聚合物和橡胶状嵌段共聚物及其共混物。在一个优选的实施方案中，所述粘合剂包含至少一种
 乙烯共聚物，还可以包含两种和多种聚合物的共混物。这里所用的
25 术语“乙烯共聚物”是指乙烯的均聚物、共聚物和三元共聚物。所述聚合物成分的存在量通常为大约 10% -大约 60%，更优选大约 20% -大约 45%，更优选大约 25% -大约 35%。乙烯共聚物的实例包括和一种或多种可以和乙烯共聚的极性单体(如醋酸乙烯酯或其它一元羧酸

的乙烯酯、丙烯酸或甲基丙烯酸或它们和甲醇、乙醇或其它醇的酯)的共聚物。包括乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸正丁酯、乙烯-丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸酯及其混合物和共混物。其它实例包括但不限于再生的聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚体、(1-丁烯-乙烯)共聚物、无规立构的聚丙烯、低密度聚乙烯、均相线性乙烯/ α -烯烃共聚物、低熔体指数的丙烯酸正丁酯共聚物，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。无规和嵌段共聚物以及它们的共混物可以用于实施本发明。

和本发明苯酚改性的松香-萜烯树脂一起使用的优选的粘合剂包含至少一种乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物。更优选为包含乙烯-丙烯酸正丁酯和至少一种其它聚合物的粘合剂。所述至少一种其它聚合物最好也是一种乙烯共聚物，但是也可以使用其它类型的共聚物。其它共聚物包括但不限于乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙烯、聚丙烯、(1-丁烯-乙烯)共聚物以及低分子量和/或低熔体指数的乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物。当存在这些其它共聚物时，其存在量最高可达大约 25 %重量，一般大约 5 - 大约 25 %重量，优选最高可达大约 20 %重量，最优选大约 2 %重量-最高可达大约 15 %重量，基于粘合剂组合物的重量计算。

在乙烯共聚物中所需的极性单体通常为大约 1-大约 60 %重量，优选 15 -45 %重量，更优选超过 25 %重量。优选乙烯共聚物的熔体指数是大约 10 -大约 5000 克/10 分钟。

特别优选的粘合剂包含乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物，所述乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物包含最高可达大约 45%重量，一般 15 -35% 重量的丙烯酸正丁酯，其熔体指数为至少大约 900。最优选所述共聚物还包含最高可达大约 25%重量的乙烯-醋酸乙烯酯。甚至更优选所述乙烯-醋酸乙烯酯组分包含少于大约 30% 的醋酸乙烯酯。

乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物可以是购自 Elf Atochem North America, Philadelphia, PA 的 Lotryl®、购自 Exxon Chemical Co. 的

Enable®(例如 EN33330, 其熔体指数为大约 330 克/10 分钟, 在共聚物中丙烯酸正丁酯的含量为大约 33%重量; EN33900, 其熔体指数为大约 900 克/10 分钟, 丙烯酸正丁酯的含量为大约 35%重量)、购自 Millennium Petrochemicals 的 Enathene®(例如 EA 89822, 其熔体指数为大约 400 克/10 分钟, 在共聚物中丙烯酸正丁酯的含量为大约 35%重量)。

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物可以是购自 DuPont Chemical Co., Wilmington, DE 的 Elvax®(例如 Elvax® 210, 其熔体指数为 400 克/10 分钟, 在共聚物中醋酸乙烯酯的含量为大约 28%重量; Elvax® 205W, 其熔体指数为 800 克/10 分钟, 在共聚物中醋酸乙烯酯的含量为大约 28%重量; Elvax® 410, 其熔体指数为 500 克/10 分钟, 在共聚物中醋酸乙烯酯的含量为大约 18%重量)。其它乙烯-醋酸乙烯酯共聚物是购自 Exxon Chemical Co.的 Escorene®(例如 UL 8705)和购自 Millennium Petrochemicals, Rolling Meadows, IL 的 Ultrathene®(例如 UE 64904)以及购自 AT Polymer & Film Co., Charlotte, NC 的 AT®共聚物(例如 AT® 1850M)。

也可用乙烯-丙烯酸甲酯共聚物, 并且可以是购自 Exxon Chemical Co.的 Optema®(例如 Optema® XS 93.04, 其熔体指数为 270 克/10 分钟, 在共聚物中丙烯酸甲酯的含量为大约 20%重量)。

其它可用的聚合物包括购自 DuPont 的乙烯-丙烯酸正丁酯一氧化碳共聚物 Elvaloy®、购自 Rexene Products Co., Dallas, TX 的无定形的聚 α -烯烃聚合物 Rextac®、购自 Eastman Chemical Co.的 Eastoflex®、购自 Creanova 的 Vestoplast®和购自 Eastman Chemical Co.的聚乙烯均聚物 Epolene®。其它可用的聚合物包括均购自 Exxon Chemical Co.的 Exact® 5008(一种乙烯-丁烯聚合物)、Exxpol® SLP-0394(一种乙烯-丙烯聚合物)、Exact® 3031(一种乙烯-己烯聚合物)和购自 Dow Chemical Co., Midland, MI 的 Insight® SM-8400(一种乙烯-辛烯聚合物)。包含大约 10 - 大约 28 %重量的丙烯酸甲酯的乙烯-丙烯

酸甲酯聚合物以及酸值为 25-150 的乙烯-丙烯酸共聚物也可用于实施本发明。

5 适合在热熔胶中和本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂一起使用的蜡包括石蜡、微晶蜡、高密度低分子量的聚乙烯蜡、副产物聚乙烯蜡、费-托(Fischer-Tropsch)蜡、氧化费-托蜡以及功能性蜡如羰基硬脂酰胺蜡和脂肪酰胺蜡。在本领域中通用的术语“合成高熔点蜡”包括高密度低分子量聚乙烯蜡、副产物聚乙烯蜡和费-托蜡。也可使用改性蜡，如醋酸乙烯酯改性蜡和马来酸酐改性蜡。所述蜡组分的用量为大于大约 10%重量，一般为大约 20%-40%重量，基于
10 粘合剂的重量计算。

这里有用的石蜡是那些环球软化点为大约 55°C-大约 85°C 的石蜡。优选的石蜡有购自 Astor Wax Corporation, Doraville, GA.的 Okerin® 236 TP、购自 Pennzoil Products Co., Houston, TX.的 Penreco® 4913 、购自 Moore & Munger, Shelton, CN.的 R-7152 Paraffin Wax 以及
15 购自 International Waxes, Ltd., Ontario, Canada 的 Paraffin Wax 1297。特别优选熔点为大约 130-165°F 的石蜡，例如购自 Citgo 的 Pacemaker 和购自 Moore & Munger 的 R-2540，以及熔点小于大约 180°F 的低熔点合成费-托蜡。最优选的蜡是熔点为 150°F 的石蜡。其它石蜡包括购自 CP Hall 的 1230、1236、1240、1245、1246、1255、
20 1260 以及 1262。CP Hall 1246 石蜡购自 CP Hall (Stow, Ohio)。

这里有用的微晶蜡包含 50 %重量或更多的长度为 30-100 个碳原子的环烷烃或支链烷烃。它们的结晶性通常比石蜡和聚乙烯蜡差，并且熔点高于大约 70°C。实例包括 Victory® Amber Wax(熔点为 70°C, 购自 Petrolite Corp. , Tulsa, OK)、Bareco® ES- 796 Amber Wax(熔点为 70°C, 购自 Bareco, Chicago, IL.)、Okerin® 177(熔点为 80°, 购
25 自 Astor Wax Corp.)、Besquare® 175 和 195 Amber Wax(熔点分别为 80°C 、90°C 的微晶蜡，均购自 Petrolite Corp. Tulsa, OK.)、Indramic® 91(熔点为 90°C, 购自 Industrial Raw Materials, Smethport, PA.)以及

Petrowax® 9508 Light(熔点为 90°C, 购自 Petrowax PA, Inc., New York, N.Y.).

上述的高密度低分子量的聚乙烯蜡的例子包括购自 Petrolite, Inc.(Tulsa, Okla.)的乙烯均聚物 Polywax™ 500、Polywax™ 1500 和 Polywax™ 2000。Polywax™ 2000 的分子量为大约 2000, Mw/Mn 为大约 1.0, 在 16°C 下的密度为大约 0.97 g/cm³, 熔点为大约 126°C。

由本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂形成的粘合剂还包含稳定剂或抗氧化剂。热、光或原料(如增粘树脂)中残留的催化剂诱导粘合剂和氧反应会发生降解, 而加入稳定剂或抗氧化剂则可以防止这种降解。

这里包括的可用的稳定剂或抗氧化剂是高分子量的受阻酚和多官能的苯酚如含硫和磷的苯酚。受阻酚对于本领域的技术人员来说是熟知的, 其特征在于所述酚类化合物在靠近酚羟基的位置上还包含空间体积庞大的基团。具体地说, 叔丁基通常在苯环的酚羟基的至少一个邻位上取代。在羟基的邻位的这些空间体积庞大的取代基起到减慢拉伸频率的作用, 并相应地降低了其反应性; 因此这种位阻提供了具有稳定性的酚类化合物。有代表性的受阻酚包括: 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸正十八醇酯、4,4'-亚甲基-双(2,6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二叔丁基苯酚、6-(4-羟基苄氧基)-2,4-双(正辛硫基)-1,3,5-三嗪、3,5-二叔丁基-4-羟基-苯甲酸(二正辛硫基)乙酯和山梨醇六[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]。

还可以用已知的增效剂例如硫代二丙酸酯和亚磷酸酯来增强这些抗氧化剂的作用。具体使用硫代二丙酸二(十八烷醇酯)。如果使用了这些稳定剂, 其用量为大约 0.1-1.5 重量%, 优选 0.25-1.0% 重量。

这些抗氧化剂购自 Ciba-Geigy, Hawthorne, NY, 还包括受阻酚类的 Irganox® 565、1010 和 1076。这些是主要的抗氧化剂用作自由基的清除剂, 可以单独或和其它的抗氧化剂(如购自 Ciba-Geigy 的亚磷

酸酯抗氧化剂 Irgafos® 168) 结合使用。亚磷酸酯催化剂被认为是助催化剂, 通常不单独使用。它们主要用作过氧化物的分解剂。其它可得的催化剂有购自 Cytec Industries, Stamford, CN 的 Cyanox® LTDP 和购自 Albemarle Corp., Baton Rouge, LA 的 Ethanox® 1330。许多这类抗氧化剂可单独使用或和它的这类氧化剂结合使用。这些化合物以较少量加入热熔胶中, 不会影响其它物理性质。可加入并且不影响物理性质的其它化合物可提及作为示例的有着色的颜料或荧光增白剂。这些助剂为本领域技术人员所熟知。

根据考虑的目标用途, 可以包括常规加入到热熔胶中的其它助剂如增塑剂、颜料和染料。此外, 也可以将少量(即最高可达大约 10% 重量)的增粘剂和/或蜡(如微晶蜡)、氢化蓖麻油以及醋酸乙烯酯改性的合成蜡加入到本发明的组合物中。

由本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂形成的粘合剂组合物的制备方法如下: 在高于大约 120°C, 一般在大约 150°C 下将熔融的组分共混, 直到得到均相的共混物, 通常需要约 2 小时。各种共混方法为本领域所熟知, 并且任何制备均相共混物的方法都令人满意。

得到的粘合剂的特征在于在 150°C 下粘度小于大约 3000 cps。它们可以在低温下施用, 甚至在各种温度条件下施用, 提供优良的粘结。低施用温度是指所述粘合剂的施用温度低于大约 150°C, 优选低于大约 140°C, 更优选低于大约 130°C。所述粘合剂具有优异的耐高温和耐低温性。耐高温性是指在高温(大约 140°F)下, 保持纤维撕裂粘合的能力。耐低温性是指在低温 40°F(4°C)下, 保持高强度粘合的能力。

由本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂形成的热熔胶可用于例如包装、converting、书籍装订、袋子端接和无纺行业。所述粘合剂可特别用于制箱、制盒和制盘, 以及用作密封胶包括如谷物、脆点心和啤酒产品包装的热密封施用胶。

由本发明的苯酚改性的松香-萜烯树脂形成的热熔胶粘剂在同时

需要耐低温和耐高温的封箱(即充热包装施用)中特别有用,例如用于包装将被冷藏或冷冻的熔化的奶酪、酸奶和新烘烤物品的箱、盒或盘以及在海运和储存过程中经常受到高应力和不利的环境条件的瓦楞箱的封口和闭合操作。

- 5 粘结的基材包括原纸和回收的牛皮纸、高和低密度的牛皮纸、粗纸板和多种类型的经处理和涂装的牛皮纸和刨花板。也可将复合材料用于例如酒精饮料的包装。这些复合材料可包括层压了铝箔,铝箔上还层压了薄膜材料(如聚乙烯、聚酯树脂、聚丙烯、聚 1,1-二氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯和各种其它类型薄膜)的粗纸板。此外,这
10 些薄膜材料还可以直接与粗纸板或牛皮纸粘结。上述的基材并非穷举,因为在包装工业中使用的基材尤其是复合材料是非常多样的。

- 用于包装的热熔胶通常用活塞泵或齿轮泵挤出装置以珠粒的形式挤在基材上。热熔涂布装置购自不同供应商如 Nordson, ITW 和 Slautterback。通常飞轮涂布器也可用于涂布热熔胶,但是不如挤出
15 装置使用频繁。

 提供以下实施例作为举例说明的目的,除非特别说明,否则所有的份数为重量份,所有的温度为摄氏度。

实施例

- 20 粘合性能可用下面的试验评估。除非特别说明,否则这些试验用于下面的实施例。

 热熔胶的熔体粘度可以在 Brookfield Model RVT Thermosel 粘度计上,使用 27 号转子测定。

 酸值可用本领域熟知的方法测定,参见 ASTM D- 465 (1982)。

- 25 软化点可以用 Mettler FP90 Central Processor 和配有软化点环的 Mettler FP83 HT 滴点槽测定。通常使用的热速率为大约 1°C-大约 2°C/秒。

 澄清度可用下面的方法定性地测定: 将玻璃瓶中的粘合剂加热

至优选 121°C(如果产生雾状, 则加热至 162°C), 并将温度计放入玻璃瓶中。如果能完全看到温度计, 则判定粘合剂澄清, 如果不能, 将温度计逐渐移至靠近玻璃瓶的前壁, 并给出相应的澄清度级别。

在各种温度下的粘合可以用下面的方法测定: 在 121°C 下, 将 1/2 英寸大的粘合剂珠滴涂布在 2 英寸 x 3 英寸的基材板上, 并立刻与第二块板接触, 所述基材板可以用例如爆破强度为 275 磅的瓦楞板。将 200 克重物放在该结构上。将粘合后的试样分别置于 55°C、60°C 的烘箱以及 4.4°C、-6.7°C 和 -17.8°C 的冷冻箱中。用手剥离粘合, 并判断破坏的类型。记录纤维撕裂粘合(FT)和非纤维撕裂粘合(NFT)。

“完全纤维撕裂”通常是指 95-100% 的纤维撕裂, “中度纤维撕裂”通常是指 50-95% 的纤维撕裂, “轻微纤维撕裂”通常是指 5-50% 的纤维撕裂, “无纤维撕裂”通常是指 0-5% 的纤维撕裂。同时观察粘合破坏的特征, 如果粘合界面出现脆性裂纹或碎裂, 则这种特征被称作“冷裂”。

热应力通过在两块特定尺寸的瓦楞片之间形成粘合剂的复合结构(2 英寸 x 1/2 英寸, 压缩的)来测定。然后在高温下将形成该复合结构的粘合剂珠滴放在约 2 磅的悬臂式应力下 24 小时。记录所述结构在至少 24 小时内保持粘性的最高温度。

浊点可通过将所述粘合剂共混物加热至 150°C, 然后在 ASTM 温度计的球泡上涂布一小滴(约 1 克)熔化的粘合剂来测定。记录熔化的粘合剂出现雾状的温度。浊点的测量提供了一种热熔物的整体相容性, 即各个成分彼此间相容性的指示。浊点接近或等于组合物中所用蜡的软化点的产物表明为整体相容性良好的产物。蜡状组分发生结晶导致物质冷却后产生雾状(光穿过试样时产生了折射)。浊点远高于蜡的软化点的体系表现为熔融的粘合剂的折光指数产生微小偏离。当浊点高于或等于 250°F, 则定义为不相容。产品具有高浊点在实践中产生如下重要的影响:

(1)不良的固有相容性, 在延长加热以及如在工业操作中经历的

冷热循环时, 容易发生相分离。

(2)不良的流动性, 从快速点火喷嘴装置(rapid fire)、气动或电动喷嘴装置出来时, 会导致“成串”。

5 可以用下面的方法测定粘合固化时间: 使用 50 磅的牛皮纸和模拟箱密封生产线的粘合试验机, 将牛皮纸试样(2 英寸 x 2 英寸)放入试验机的握持器。在熔融物喷嘴涂布器的下面, 以恒定的速度将底部试样(2 英寸 x 4 英寸)向前移动, 以涂布粘合剂的珠滴, 并恰好停在顶部试样的下方。垂直圆筒压力预设为 20 psi, 并在预定的开启时间后, 将顶部试样向下移动和底部试样接触。在给定的压紧时间和
10 作用力下保持接触, 然后通过反转气流作用于垂直圆筒, 将顶部基材从底部基材分离。粘合剂珠滴的大小用氮气压力压缩调整为 1/8 英寸。典型的试验条件如下: 开启时间 1 秒, 垂直圆筒压力 20 psi。将得到 80%的粘合(具有瞬间纤维撕裂的粘合)的最短时间称作固化时间。

15 用下面的方法测定粘合剂共混物的热稳定性: 在干净的 8 盎司的玻璃瓶中放入 100g 粘合剂, 并用铝箔盖住。然后将这些玻璃瓶放入 121°C 或其它相应温度的强制鼓风的烘箱中, 老化 24、48、72 和/或 100 小时。在这些时间间隔后, 分析试样的颜色变化、碳和非热塑性材料(皮毛或凝胶)并测定其粘度。还可以记录异常行为例如分离
20 以及不良的澄清度。

实施例 1

按照下面的方法制备苯酚改性的松香萜烯树脂。在一个装有顶部搅拌器的 1 升的三颈圆底烧瓶中, 加入 38g 苯酚和 114g 二甲苯溶
25 剂。将苯酚溶解在溶剂中, 再于氮气气氛中将所得溶液共沸回流 2 小时以除去水。于氮气气氛中将溶液冷却至室温。然后往溶液中加入三氟化硼催化剂(3.8g), 并在搅拌下将溶液加热至 40°C。

在环境条件下, 将 50g α -蒎烯(购自 Arizona Chemical Company,

Jacksonville, FL 的 Sylvapine® A)和 100g 塔罗油松香(购自 Arizona Chemical Company, Jacksonville, FL 的 Sylvaros® R)溶解在 153g 二甲苯中。所述松香和萜烯的重量比是 2, 所述松香和苯酚的重量比是 2.63。在 40°C、氮气气氛及搅拌下, 将所得溶液加入到苯酚-催化剂溶液中。在 3 小时内逐滴加入, 同时保持反应物的温度为 40°C。蒎烯-松香共混物加完后, 将反应物继续搅拌 30 分钟。

然后往反应烧瓶中加入碳酸氢钠(3.8g)和磷酸氢钠(1.9g)的 100g 水溶液骤冷反应物。再于室温下将所得内容物搅拌 15 分钟。停止搅拌, 分离水层和有机层。用 100g 水洗涤有机层, 并且将所得内容物在室温下搅拌 15 分钟。

分离有机层和水层后, 蒸馏有机层, 除去溶剂。再将所得内容物加热至 240°C, 以除去低分子量的烷基化萜烯-苯酚、松香轻馏分、未反应的松香和萜烯-萜烯二聚物。最后产物的重量为 166.8 g, 其环球软化点为 135°C, 色泽为纯净的加德纳(Gardner)标准色泽 4 号, 酸值为 67。

比较实施例 1

按照实施例 1 描述的方法制备苯酚改性的松香萜烯树脂, 不同之处在于加入 166g α -蒎烯和 66.5g 苯酚来制备松香和萜烯的重量比是 0.6, 松香和苯酚的重量比是 1.5 的树脂。最后产物的环球软化点为 140.4°C, 色泽为纯净的加德纳(Gardner)标准色泽 4 号, 酸值为 32。

比较实施例 2

按照实施例 1 描述的方法制备苯酚改性的松香萜烯树脂, 不同之处在于加入 52.1g 苯酚来制备松香和萜烯的重量比是 1.5, 松香和苯酚的重量比是 1.90 的树脂。最后产物的环球软化点为 137°C, 色泽为纯净的加德纳(Gardner)标准色泽 7 号, 酸值为 61。

实施例 2

按照实施例 1 描述的方法制备苯酚改性的松香萜烯树脂，不同之处在于加入 66.7g α -蒎烯和 48.3g 苯酚来制备松香和萜烯的重量比是 1.5，松香和苯酚的重量比是 2.10 的树脂。最后产物的环球软化点为 137°C，色泽为纯净的加德纳(Gardner)标准色泽 4 号，酸值为 60。

实施例 3、4 和比较实施例 3、4

由 1:1 的乙烯-醋酸乙烯和乙烯-丙烯酸正丁酯的共混物、石蜡以及实施例 1、2 和比较实施例 1、2 的松香萜烯苯酚树脂制备热熔胶。

在这些实施例中，所有的粘合剂组合物都采用下面的装置制备：顶部有 glascol 罩的工作台、单叶片混合轴、可调速电机、1 夸脱罐和电动温度控制器。以每批 100.5g 制备所述粘合剂。所述粘合剂通过如下步骤配混：首先往 1 夸脱的罐中加入所有的蜡(30g 石蜡)、抗氧化剂(0.5g IRGANOX 1010)和聚合物(17.5g ENABLE 33900 和 17.5g ESCORENE UL 8705)；接着将所述罐子放入 glascol 加热罩中并在恒速搅拌下加热到 150°C；当所述固体物质在 150°C 刚熔化并均匀时，缓慢加入所述树脂(35g)；将所述树脂(苯酚改性的松香萜烯)缓慢加入，以便不会发生附聚或严重降低混合温度。一旦树脂完全溶解并充分混合，将所得的粘合剂顷入 8 盎司的罐子中，并让其冷却。制备均匀的粘合剂的总时间为大约 1-3 小时。但是如果物料仍不均匀、不澄清，而是出现浑浊，需要在 165°C 下再搅拌 45 分钟。如果试样仍然浑浊和有雾，停止混合，倒出试样，仍然进行测试。测定实施例 3、4 和比较实施例 3、4 的粘合剂的各种性质，以判断所述苯酚改性的松香萜烯的松香/萜烯和松香/苯酚的比率对选择的粘合剂性质的影响。选择用来评估的性质表明所述粘合剂适合用作低温应用的热熔胶。结果见下表 1。

表 1

性质	实施例 3 的粘合剂	比较实施例 3 的粘合剂	比较实施例 4 的粘合剂	实施例 4 的 粘合剂
热应力, °F	125	115	127.5	125
浊点, °F	210	150	245	220
粘度, cps@250°F	1200	1080	1295	1240

表 1 的结果说明了当使用含不同的萜烯/松香和松香/苯酚水平的
5 苯酚改性的松香萜烯树脂制备粘合剂时，所得粘合剂的相容性不同。
所述数据证明与比较实施例 3、4 的粘合剂相比较，实施例 3、4 的
粘合剂是更好的低温应用的热熔胶，其中所述实施例 3、4 的粘合剂
包含本发明的苯酚改性的松香-萜烯，并且其中松香/萜烯和松香/苯酚
的重量比在规定的范围内。

10 在不背离本发明的精神和范围的前提下，可以对本发明作出许
多改进和变化，这点对于本领域的技术人员是显而易见的。这里描
述的具体的实施方案仅仅是作为举例说明，本发明仅仅受附加的权
利要求书所限制，以及受这些权利要求的同等物的整个范围所限制。