



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/12 (2019.05); C08L 23/0807 (2019.05); C08L 91/06 (2019.05); B29B 9/12 (2019.05); B29C 48/04 (2019.05); C09J 9/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2017134121, 09.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.03.2016

Дата регистрации:
17.09.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.03.2015 DE 10 2015 204 468.8

(43) Дата публикации заявки: 03.04.2019 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 17.09.2019 Бюл. № 26

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.10.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/055018 (09.03.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/142422 (15.09.2016)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ХЕЕМАНН Маркус (DE),
КОСТИРА Себастьян (DE),
ПЮРКНЕР Экхард (DE),
ПЕТРИ Геральд (DE),
ДАВИС Ридзу (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ХЕНКЕЛЬ АГ УНД КО. КГАА (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2008118689 A1, 22.05.2008. WO
2014194087 A2, 04.12.2014. US 2013143997 A1,
06.06.2013.

(54) КРОЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ САМОКЛЕЯЩИХСЯ ТЕРМОПЛАВКИХ КЛЕЕВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к неклеюйкой пленкообразующей полимерной композиции (кроющий материал), а также к самоклеящимся термоплавким клеям в форме гранул, покрытых полимерной композицией, которые могут быть получены соэкструзией термоплавкого клея и кроющего материала. При этом пленкообразующая композиция содержит 5-40 вес.% по меньшей мере одного воска Фишера-Тропша с температурой плавления >95°C и 30-70 вес.% по меньшей мере одного полиолефина,

полученного металлоценовым катализом и имеющего точку размягчения >95°C и индекс текучести расплава (MFI) (230°C, 2,16 кг) в интервале от ≤1000 до ≥300 г/10 мин. Кроме того, изобретение относится к подходящему применению таких термоплавких клеев, способам их применения и к продуктам, содержащим эти клеи. Изобретение обеспечивает уменьшение температуры нанесения термоплавкого клея, покрытого неклеюйким кроющим материалом, и его однородное смешение с ядром. 4 н. и 8 з.п. ф-

R U 2 7 0 0 5 1 3 C 2

R U 2 7 0 0 5 1 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)*C08L 91/06* (2006.01)*B29B 9/12* (2006.01)*C09J 9/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 23/12 (2019.05); *C08L 23/0807* (2019.05); *C08L 91/06* (2019.05); *B29B 9/12* (2019.05); *B29C 48/04* (2019.05); *C09J 9/00* (2019.05)

(21)(22) Application: **2017134121, 09.03.2016**

(24) Effective date for property rights:
09.03.2016

Registration date:
17.09.2019

Priority:

(30) Convention priority:
12.03.2015 DE 10 2015 204 468.8

(43) Application published: **03.04.2019 Bull. № 10**(45) Date of publication: **17.09.2019 Bull. № 26**(85) Commencement of national phase: **03.10.2017**

(86) PCT application:
EP 2016/055018 (09.03.2016)

(87) PCT publication:
WO 2016/142422 (15.09.2016)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**HEEMANN Marcus (DE),
KOSTYRA Sebastian (DE),
PUERKNER Eckhard (DE),
PETRY Gerald (DE),
DAVIS Riju (DE)**

(73) Proprietor(s):

Henkel AG & Co. KGaA (DE)

(54) **COATING MATERIAL FOR SELF-ADHESIVE HOT-MELT ADHESIVES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a non-adhesive film-forming polymer composition (coating material), as well as self-adhesive hot-melt adhesives in the form of granules coated with a polymer composition, which can be obtained by co-extrusion of a hot-melt adhesive and a coating material. Film-forming composition contains 5–40 wt. % of at least one Fischer-Tropsch wax with melting point > 95 °C and 30–70 wt. % of at least one polyolefin obtained by metallocene catalysis

and having a softening point of > 95 °C and melt flow index (MFI) (230 °C, 2.16 kg) in the range from ≤ 1000 to ≥ 300 g/10 min. Invention also relates to the use of such hot-melt adhesives, methods for use thereof and products containing said adhesives.

EFFECT: invention reduces temperature of application of hot-melt adhesive coated with non-adhesive coating material, and its homogeneous mixing with core.

12 cl, 1 dwg, 1 tbl, 2 ex

Изобретение относится к термоплавким клеям в форме гранул, которые имеют самоклеящееся ядро термоплавкого клея и покрыты особым неклеящим кроющим материалом из полимерной пленки и которые получены соэкструзией ядра термоплавкого клея и кроющего материала. Полученные таким способом гранулы термоплавкого клея, благодаря их малому размеру и низкой или отсутствующей 5 клейкости поверхности, подходят для автоматических дозирующих систем конечного потребителя, и отличаются также тем, что кроющий материал не влияет отрицательно на свойства полученного термоплавкого клея, в частности, на его технологические свойства, имеет хорошие барьерные свойства в отношении низкомолекулярных 10 компонентов ядра термоплавкого клея и основан на сырьевых материалах, разрешенных для конечного применения, например, для упаковки пищевых продуктов. Кроме того, описаны подходящие применения этих типов термоплавких клеев, способы их применения и продукты, содержащие такие клеи.

Термоплавкие клеи, покрытые неклеящим пленкообразующим материалом (кроющий материал) известны, например, из заявки US 2013/0143997 A1. Преимуществом этих 15 типов термоплавких клеев в форме гранул является то, что покрытие поверхности предотвращает слипание отдельных гранул термоплавкого клея друг с другом во время их производства, транспортировки и хранения, и гранулированная форма позволяет простую дозировку и манипуляции.

Однако известные кроющие материалы имеют тот недостаток, что они оказывают сильное влияние на технологичность полученных гранул термоплавкого клея, например, изменяют реологические свойства таким образом, что для обработки термоплавкого 20 клея посредством сопловых систем (пригодность для распыления) требуются намного более высокие температуры, типично примерно на 20K выше, чем для клея без кроющего материала.

Поэтому стоит задача разработать улучшенные полимерные композиции, подходящие в качестве кроющего материала, которые, с одной стороны, позволяют производство, транспортировку и хранение самоклеящихся термоплавких клеев в форме гранул, 30 которые позволяют автоматизированную дозировку, и которые, с другой стороны, при плавлении однородно смешиваются с ядром термоплавкого клея и не оказывают отрицательного влияния на его технологические свойства. Таким образом, полимерные композиции этого типа предпочтительно имеют следующие свойства:

- малоклейкая или неклеящая поверхность,
- совместимость (включая однородную смешиваемость) с подлежащим покрытию термоплавким клеем,
- незначительный отрицательный эффект или отсутствие отрицательного эффекта на технологичность термоплавкого клея,
- хорошие барьерные свойства в отношении низкомолекулярных компонентов термоплавкого клея, таких, как пластифицирующие масла,
- основаны на сырье, одобренном для конечного применения, например, в секторе 40 упаковки пищевых продуктов.

Согласно настоящему изобретению, эта задача решена посредством разработки полимерной композиции, которая совместима с контактными клеями на основе олефинов и которая обладает всеми указанными выше свойствами. В частности, это позволяет 45 обрабатывать гранулы термоплавкого клея в сопловых системах (т.е., распылением) без ограничений или адаптации по сравнению с термоплавким клеем без соответствующего кроющего материала.

В первом аспекте настоящее изобретение относится к полимерной композиции,

содержащей, в расчете на ее полный вес:

а) 5-40 вес.%, в частности, 10-20 вес.% по меньшей мере одного воска Фишера-Тропша с температурой плавления $>95^{\circ}\text{C}$;

5 б) 30-70 вес.%, в частности, 40-65 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности, полипропилена, с точкой размягчения $>95^{\circ}\text{C}$ и индексом текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) в пределах от ≤ 1000 до ≥ 300 г/10мин;

10 в) 0-65 вес.%, в частности, 20-40 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности, полипропилена, с точкой размягчения $>85^{\circ}\text{C}$ и индексом текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) >1000 г/10мин;

д) 0-40 вес.% по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности, полипропилена, с точкой размягчения $>115^{\circ}\text{C}$ и индексом текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) <300 г/10мин;

15 е) 0-60 вес.% по меньшей мере одного полиолефина, в частности, полиолефина, полученного металлоценовым катализом, отличного от полиолефинов по пунктам б) -д), имеющего молекулярный вес $M_n < 140000$ г/моль; и

ф) 0-20 вес.% присадок и добавок, выбранных из антиоксидантов, стабилизаторов, пластификаторов, других полимеров или их комбинации.

20 В следующем аспекте изобретение относится к термоплавкому клею в форме гранул, содержащему:

(1) ядро из термоплавкого клея, имеющего точку размягчения от 65°C до 140°C , содержащего по меньшей мере один полиолефин и по меньшей мере одну смолу, придающую клейкость, и

25 (2) пленку из полимерной композиции согласно изобретению, которая по существу полностью покрывает ядро и предпочтительно является неклеякой при температуре от 20°C до 60°C .

30 В следующих аспектах изобретение относится к применению описываемых здесь гранул термоплавкого клея в качестве контактных клеев, например, для склеивания пленочных основ с неткаными материалами, а также к способу загрузки в плавильное устройство термоплавкого клея, включающему подачу одной или более описываемых здесь гранул термоплавкого клея в плавильное устройство с помощью транспортирующего устройства, в частности, вакуумного транспортера.

35 Если не утверждается иное, молекулярные веса, указываемые в настоящем тексте, относятся к среднечисленному молекулярному весу (M_n). Если не утверждается иное, все указанные молекулярные веса соответствуют значениям, определенным методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). В качестве эталонов используется полистирол.

40 Используемое здесь выражение "по меньшей мере" означат 1 или больше, т.е., 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или больше. В отношении компонента это указание относится к типу компонента, но не к абсолютному числу молекул. Так, "по меньшей мере один полимер" означает, например, по меньшей мере один тип полимера, т.е., может использоваться один тип полимера или смесь нескольких разных полимеров. В сочетании с весовыми указаниями это утверждение относится ко всем соединениям указанного типа, содержащимся в композиции/смеси, т.е., композиция не содержит других соединений 45 этого типа, кроме указанного количества рассматриваемых соединений.

Согласно настоящему изобретению, термин "по существу" соответствует 97%, предпочтительно 98%, более предпочтительно 99%, наиболее предпочтительно 100% конкретного параметра, к которому оно относится. Например, выражение "по существу

полностью покрытый" следует понимать так, что по меньшей мере 97% ядра из самоклеящегося термоплавкого клея покрыто пленкой полимерной композиции по настоящему изобретению.

Если явно не указывается иное, все проценты, приводимые в связи с описываемыми
5 здесь композициями, являются весовыми процентами, всегда в расчета на рассматриваемую смесь.

Термин "примерно" или "около", как он используется здесь по отношению к численным значениям, относится к численному значению с точностью $\pm 10\%$, предпочтительно $\pm 5\%$.

10 "Температура плавления", как она используется здесь, может быть определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (differential scanning calorimetry, DSC) согласно стандарту ISO 11357-3:2011. Если не указано иное, описанные здесь значения определены с применением этого способа.

"Точка размягчения", как она используется здесь, может быть определена по методу
15 кольца и шара в соответствии с ISO 4625-1:2004. Если не указано иное, описанные здесь значения определены с применением этого способа.

"Индекс текучести расплава (MFI, от английского melt flow index)", как он используется здесь, можно определить способом согласно стандарту DIN EN ISO 1133 или ASTM D1238 при температуре испытаний 230°C и эталонном весе 2,16 кг. Если не
20 указано иное, описанные здесь значения определены с применением указанного способа.

Используемый здесь термин "гранула" включает мелкие частицы термоплавкого клея, имеющие симметричную или асимметричную форму и вес до 15 г, предпочтительно до 10 г, более предпочтительно до 5 г. Максимальный размер гранул составляет 25 мм, предпочтительно до 20 мм, во всех направлениях, предпочтительно в направлении
25 максимальной протяженности, и по меньшей мере 1 мм, предпочтительно 3 мм, в направлении минимальной протяженности. Форма гранул может меняться в зависимости от способа получения. Так, гранулы могут иметь форму подушек, например, с размерами примерно 15мм x 5мм x 5мм, приблизительно сферическую, например, шарообразную форму, факультативно с диаметром 10-20 мм, или цилиндрическую, например, длиной
30 25 мм и диаметром от 2 до 10 мм. Форма не обязательно должна быть однородной, так что сферические формы могут быть, например, сжатыми или растянутыми. Гранулы могут быть смесью гранул разной формы, однако предпочтительно, чтобы все они имели примерно одинаковую форму. Гранулы меньшего размера типично будут иметь лучшие реологические свойства.

35 Полимерная композиция и гранулы термоплавкого клея согласно изобретению имеют не липнущую поверхность. В этой связи термин "неклеякий" определен согласно настоящему изобретению как "свободно текущий" при температуре 20-60°C. "Свободно текущий" означает, что при указанной температуре (20-60°C) довольно большое количество гранул термоплавкого клея или полимерной композиции (также в виде
40 гранул) течет под действием силы тяжести через вертикальную трубку диаметром 10 см и длиной 50 см без признаков прилипания, комкования или забивки трубки. Это свойство должно сохраняться даже после длительного хранения при повышенной температуре. Это проверяют следующим образом: металлическую или пластмассовую трубку диаметром 10 см наполняют на высоту 10 см гранулами (размерами
45 предпочтительно 15мм x 5мм x 5мм). Затем на гранулы помещают пластину весом 500 г, и испытательное устройство помещают в печь при температуре 60°C или 20°C на 7 суток. По истечении этого времени гранулы при необходимости охлаждают до 20°C и исследуют на их реологические свойства, применяя вышеописанный способ (высыпание

в вертикальную трубку диаметром 10 см и длиной 50 см).

Пленкообразующие неклеящие полимерные композиции по изобретению, называемые здесь также "кроющим материалом," "пленкообразующими полимерными композициями" или "пленкообразующими композициями", содержат по меньшей мере один воск, причем под воском имеется в виду воск Фишера-Тропша, имеющий температуру плавления выше 95°C. Термин "воск Фишера-Тропша", как он используется здесь, означает синтетические воски, полученные способом Фишера-Тропша и состоящие из углеводородов. В различных вариантах осуществления воски являются синтетическими парафинами. Эти воски, в отличие от продуктов, полученных из минерального масла, состоят преимущественно из неразветвленных n-алканов.

Воски используются в полимерных композициях в количествах от 5 до 40 вес.%, предпочтительно от 10 до 20 вес.%, особенно предпочтительно от 13 до 17 вес.%, еще более предпочтительно примерно 15 вес.%, всегда в расчете на полный вес композиции.

Кроме того, пленкообразующие композиции содержат по меньшей мере один полиолефин, который получен полимеризацией на металлоценовых катализаторах. Под мономерами, применяющимися для получения полиолефинов, имеется в виду, в частности, пропилен, т.е. полиолефин в различных вариантах осуществления является полипропиленом. Однако альтернативно можно также использовать этилен или известные C₄-C₂₀ олефиновые мономеры, способные сополимеризоваться с этиленом или пропиленом. Сополимеризующимися мономерами являются, в частности, линейные или разветвленные C₄-C₂₀ олефины, называемые также α-олефинами, такие, как бутен, гексен, метилпентен, октен; циклически ненасыщенные соединения, такие, как норборнен или норборнадиен; симметрично или асимметрично замещенные этиленовые производные, причем в качестве заместителей подходят C₁-C₁₂ алкильные остатки группы; а также карбоновые кислоты, факультативно ненасыщенные, или ангидриды карбоновых кислот. Вообще говоря, полиолефины, используемые согласно изобретению, могут быть гомополимерами, сополимерами или тройными сополимерами, которые могут также содержать дополнительные мономеры. Однако предпочтительны гомополимеры, в частности, полипропиленовые гомополимеры.

Важным свойством полиолефинов, используемых в кроющем материале, является их вязкость. Поскольку речь идет о плавких массах, использующихся в виде расплавов, их измеренная вязкость указывается в форме MFI. Полиолефины, используемые согласно изобретению, имеют точку размягчения >95°C (ISO 4625) и MFI от 300 до 1000 г/10мин (измерен согласно ISO 1133 при температуре 230°C и эталонном весе 2,16 кг). В предпочтительных вариантах осуществления MFI составляет от 350 до 1000 г/10мин или от 400 до 1000 г/10мин. Молекулярный вес этих полиолефинов типично меньше 100000 г/моль, в частности, меньше 90000 г/моль, особенно предпочтительно меньше 80000 г/моль. Нижний предел составляет 50000 г/моль (среднечисленный молекулярный вес, измеряемый по ГПХ). Эти полимеры отличаются тем, что они имеют узкое молекулярно-весовое распределение. Такие полимеры известны в литературе и доступны для приобретения у разных производителей. Один подходящий полимер доступен, например, под торговым наименованием L-ModuTM S600 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.). Этот полиолефин имеет MFI 350, молекулярный вес 70000 г/моль и точку размягчения 100°C.

Полиолефин с точкой размягчения >95°C используется в полимерной композиции в количествах от 30 до 70 вес.%, предпочтительно от 40 до 65 вес.%, более предпочтительно от 55 до 65 вес.%.

Помимо полиолефина, описанного выше, можно использовать и другие полиолефины,

полученные металлоценовым катализом. Используемые взаимозаменяемо выражения "металлоценовый катализ" или "полимеризация на металлоценовых катализаторах" относятся к полимеризации олефинов, катализируемой металлоценовыми соединениями в качестве катализатора. Этим способом можно получить, например, высоко

5 изотактические полипропилены.

В предпочтительных вариантах осуществления помимо вышеописанного полиолефина можно использовать, например, полиолефин, полученный металлоценовым катализом и имеющий точку размягчения $>85^{\circ}\text{C}$ и индекс текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) >1000 г/10мин. Полиолефин может быть таким, как определено выше, но

10 предпочтительно это полипропилен. Молекулярный вес этих полиолефинов типично меньше 50000 г/моль (среднечисленный молекулярный вес, определенный по ГПХ). Эти полиолефины предпочтительно используются в количествах от 0 до 65 вес.%, более предпочтительно от 20 до 40 вес.%, особенно предпочтительно от 22 до 27 вес.%, наиболее предпочтительно в количестве примерно 25 вес.%, всегда в расчете на

15 полимерную композицию. Один подходящий полимер доступен, например, под торговым наименованием L-ModuTM S400 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.). Этот полиолефин имеет MFI примерно 2000, молекулярный вес 45000 г/моль и точку размягчения 90°C .

В предпочтительных вариантах осуществления, помимо вышеописанного полиолефина или полиолефинов, можно использовать, например, полиолефин, который

20 может быть получен металлоценовым катализом и имеет точку размягчения $>115^{\circ}\text{C}$ и индекс текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) >300 г/10мин. Полиолефин может быть таким, как определено выше, но предпочтительно это полипропилен. Молекулярный вес этих полиолефинов типично превышает 100000 г/моль, но ниже 200000 г/моль (среднечисленный молекулярный вес, определяемый по ГПХ). Эти полиолефины

25 предпочтительно используются в количествах от 0 до 40 вес.%, в расчете на полимерную композицию. Один подходящий полимер доступен, например, под торговым наименованием L-ModuTM S901 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.). Этот полиолефин имеет MFI около 50, молекулярный вес 120000 г/моль и точку размягчения 120°C .

Другие полимеры, которые могут содержаться в пленкообразующих полимерных композициях, включают другие полиолефины, например, по меньшей мере один полиолефин, полученный металлоценовым катализом и имеющий молекулярный вес $M_n < 140000$ г/моль. Эти полимеры могут содержаться в кроющем материале в

30 количествах от 0 до 60 вес.%, в расчете на полный вес кроющего материала.

Пленкообразующие композиции, используемые в качестве кроющего материала согласно изобретению, могут также содержать от 0 до 20 вес.% добавок и вспомогательных веществ, известных в уровне техники. Такие добавки и

35 вспомогательные вещества выбраны, в частности, из антиоксидантов, стабилизаторов, пластификаторов, других полимеров или их комбинации.

Ниже описываются подходящие пластификаторы, они включают, в частности, углеводородные масла, такие, как парафиновые масла, нефтяные масла и/или минеральные масла и поли(изо)бутилен. Пластификаторы могут способствовать получению однородной смеси пленкообразующей полимерной композиции и ядра

40 термоплавкого клея во время плавления и применения гранул термоплавкого клея.

В различных вариантах осуществления пленкообразующая композиция содержит:

- а) 10-20 вес.%, в частности, 13-17 вес.% по меньшей мере одного воска Фишера-Тропша, имеющего температуру плавления $>95^{\circ}\text{C}$;
- б) 40-65 вес.%, в частности, 55-65 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина,

полученного металлоценовым катализом, в частности, полипропилена, имеющего точку размягчения $>95^{\circ}\text{C}$ и индекс текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) в интервале от ≤ 1000 до ≥ 300 г/10мин;

с) 20-40 вес.%, в частности, 22-27 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности, полипропилена, с точкой размягчения $>85^{\circ}\text{C}$ и индексом текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) >1000 г/10мин; и

d) 0-2 вес.%, в частности, 0,5 вес.% антиоксиданта.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения пленкообразующий материал имеет температуру плавления ниже 130°C .

Ниже подробнее описывается материал ядра.

Материал ядра термоплавкого клея по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один термопластичный полимер, в частности, по меньшей мере один полиолефин, и по меньшей мере одну смолу, придающую клейкость. Используемые полимеры предпочтительно являются химически неактивными. Из-за применения придающей клейкость смолы полученный термоплавкий клей имеет клейкую поверхность при 25°C .

Примеры подходящих полимеров включают, без ограничений, полиэтилен, полипропилен и их сополимеры, а также аморфные поли- α -олефины (АРАО).

В различных вариантах осуществления изобретения основные полимеры композиции термоплавкого клея (материал ядра) выбраны из полиолефинов, полиолефиновых сополимеров или интерполимерных комплексов полиолефин/альфа-олефин, а также аморфных поли- α -олефинов, таких как атактический пропилен и сополимеры пропилена с этиленом, бутеном, гексаном и октаном, или гомополимеры или сополимеры этилена или пропилена и смеси названных выше полимеров.

Применение вышеописанных полимеров в самоклеящихся термоплавких клеях известно, они доступны для приобретения в различных составах и с разными молекулярными весами. Специалисты в данной области легко смогут выбрать подходящие для желаемой области применения термопластичные полимеры с учетом, наряду с другими свойствами, температуры плавления, вязкости и силы сцепления.

Указанные полимеры входят в состав самоклеящихся термоплавких клеев вместе с меньшей мере одной смолой, придающей клейкость, и при необходимости также с по меньшей мере одним пластификатором.

Смола, предназначенная для придания клейкости основному полимеру, обычно используется в количестве от 10 до 60 вес.%, в частности, от 20 до 60 вес.% в расчете на композицию самоклеящегося термоплавкого клея, т.е., материала ядра термоплавкого клея по изобретению.

В принципе, можно использовать известные смолы, например, ароматические, алифатические или циклоалифатические углеводородные смолы, в полностью или частично гидрированной форме, а также модифицированные или гидрированные натуральные смолы. Смолы, подходящие для применения в рамках изобретения, включают, без ограничений, терпеновые смолы, такие, как тройные сополимеры или сополимеры терпена, натуральные смолы на основе канифоли или талловой канифоли, включая ее производные, например, их сложные пентаэтиритовые или глицериновые эфиры, другие модифицированные натуральные смолы, такие, как смоляные кислоты бальзамических смол, талловой канифоли или экстракционной канифоли, факультативно также гидроабетиловый спирт и его сложные эфиры, сополимеры акриловой кислоты, такие, как сополимеры стирола и акриловой кислоты, или сополимеры этилена,

акрилатных эфиров и малеинового ангидрида, или смолы на основе функциональных углеводородных смол. Они иногда могут применяться также в качестве добавок или присадок.

5 Указанная, по меньшей мере одна, смола, придающая клейкость, может быть единственной смолой или, предпочтительно, смесью смол.

В различных вариантах осуществления смола включает частично или полностью гидрированную углеводородную смолу и/или по меньшей мере одну натуральную смолу на основе канифоли, или талловой канифоли, или их пентаэритритовых или глицериновых эфиров. Указанная, по меньшей мере одна, полностью или частично
10 гидрированная углеводородная смола может включать, в частности, ароматически модифицированную смолу, политерпен, терпенофенольную смолу, 1,3-пентадиеновую смолу, циклопентадиеновую смолу, сополимер 2-метил-2-бутена или производное вышеназванных смол.

Предпочтительно, чтобы придающие клейкость смолы имели точку размягчения
15 примерно от 80°C до 150°C (метод кольца и шара, ISO 4625 или ASTM E28-58).

Следующим компонентом, который может содержаться в термоплавком клее ядра, является пластификатор. Пластификаторы могут быть выбраны из минеральных масел, поли(изо)бутилена, жидких или пастообразных гидрированных углеводородов и низкомолекулярных полиолефинов. Подходящие пластификаторы включают, без
20 ограничений, медицинские белые масла, нефтеновые минеральные масла, олигомеры пропилена, бутилена и изопрена, гидрированные олигомеры изопрена и/или бутадиена, бензоатные эфиры, фталаты, адипаты, растительные или животные масла и их производные. Гидрированные пластификаторы выбирают, например, из группы парафиновых углеводородных масел. Подходят также полипропиленгликоль и
25 полибутиленгликоль, а также полиметиленгликоль. Молекулярный вес полиалкиленгликолей или олигомеров бутилена предпочтительно должен лежать в интервале от 200 до 6000 г/моль, а полиолефины должны иметь молекулярный вес до примерно 2000 г/моль, в частности, до 1000 г/моль.

В качестве пластификаторов можно также использовать сложные эфиры, например,
30 жидкий полиэфир и глицериновые эфиры, такие, как диацетат глицерина, триацетат глицерина, дибензоат неопентилгликоля, трибензоат глицерина, тетрабензоат пентаэритрита и дибензоат 1,4-циклогександиметанола. Можно также использовать сложные эфиры ароматических дикарбоновых кислот, например, эфиры фталевой, изофталевой или терефталевой кислоты. В качестве пластификаторов применимы также
35 сложные эфиры сульфокислот или жирные кислоты.

Особенно предпочтительны белые масла, минеральные масла, поли(изо)бутилен и жидкие или пастообразные гидрированные углеводороды.

Количество пластификаторов в самоклеящемся термоплавком клее должно составлять от 0 до 25 вес.%, в частности, от 5 до 20 вес.%. Чрезмерно высокая доля
40 пластификаторов приводит к снижению когезионных свойств клея.

При необходимости в термоплавкий клей ядра воски могут также добавляться воски в количествах от 0 до 20 вес.%. При этом количество должно быть таким, чтобы, с одной стороны, снижать вязкость до желаемого диапазона, а с другой стороны не оказывать отрицательного влияния на адгезию. Воск может иметь натуральное
45 происхождение, при необходимости в химически модифицированной форме, или синтетическое происхождение. В качестве натуральных восков можно использовать растительные и животные воски, или минеральные воски, или воски из нефтехимического сырья. В качестве химически модифицированных восков можно использовать твердые

воски, такие, как эфирные монтан-воски, воски Sasol и т.д. В качестве синтетических восков используются полиалкиленовые воски, а также полиэтиленгликолевые воски. Предпочтительно используются такие воски из нефтехимического сырья, как вазелин, парафиновые воски, микрокристаллические воски и синтетические воски. Особенно
 5 предпочтительны парафиновые и/или микрокристаллические воски и/или их гидрированные варианты, в частности, полипропиленовый воск или полиэтиленовый воск, имеющий температуру каплепадения, определенную согласно ASTM D-3954, 130-170°C.

Помимо вышеупомянутых компонентов, предлагаемые изобретением термоплавкие
 10 клеи в ядре могут содержать и другие компоненты, типично использующиеся в термоплавких клеях, такие как присадки. Они включают в себя, например, стабилизаторы, промоторы адгезии, антиоксиданты, наполнители, пигменты или их комбинации. Этим можно влиять на некоторые свойства клея, такие как когезия, стабильность, сила сцепления или прочность. Количество присадок и добавок
 15 предпочтительно может составлять от 0 до 3 вес.%, типично от 0,1 до 2 вес.%. Особенно предпочтительные добавки включают стабилизаторы от термической и окислительной деградации и деградации от УФ-излучения.

Присадки, такие как стабилизаторы или промоторы адгезии, специалистам в данной области известны. Это серийно выпускаемые продукты, которые специалисты могут
 20 выбирать в зависимости от желаемых свойств. При этом важно обеспечить совместимость с полимерной смесью.

Термоплавкий клей получают известными способами путем смешения в расплаве. При этом можно все компоненты подавать одновременно, нагревать и затем
 25 гомогенизировать, или можно сначала взять более легко плавящиеся компоненты и перемешать, а затем добавить другие смоляные компоненты. Можно также, и это предпочтительно, получать термоплавкий клей в непрерывном режиме в экструдере. Подходящий термоплавкий клей является твердым и, не считая примесей, по существу не содержит растворителей.

Термоплавкий клей в ядре предпочтительно имеет точку размягчения (метод кольца
 30 и шара, ASTM E28) от 65°C до 140°C, предпочтительно до 130°C, в частности, менее 120°C.

Ниже подробно описываются гранулы термоплавкого клея.

В различных вариантах осуществления пленкообразующая полимерная композиция образует по существу сплошную пленку, которая по существу полностью покрывает
 35 ядро термоплавкого клея. Этого можно достичь, нагревая пленкообразующую композицию для ее нанесения до температуры выше температуры плавления и затем нанося ее в расплавленном состоянии. Нанесение предпочтительно осуществляют путем соэкструзии. Оба материала, оболочки и ядра, предпочтительно являются совместимыми, так что после расплавления они образуют стабильную однородную смесь. В одном
 40 варианте осуществления изобретения материал оболочки имеет температуру плавления, меньше или равную температуре плавления материала ядра.

Описанная выше пленкообразующая полимерная композиция образует покрытие или пленку, которая предпочтительно является неклеякой при температуре от 20°C до 60°C и защищает клей в ядре от воздействия окружающей среды. При нанесении
 45 термоплавкого клея по изобретению в форме гранул их расплавляют, что приводит к образованию однородной смеси материала оболочки и материала ядра. Это процесс можно ускорить с помощью перемешивающих устройств, таких как статические или динамические мешалки, или с помощью насосов. Полученный расплав является

однородным контактным клеем, который применяют/наносят в этой жидкой форме.

Полимерная пленка типично имеет толщину в диапазоне от 2 до 200 мкм, в частности, от 10 до 100 мкм, в высшей степени предпочтительно примерно 20 мкм. Однако толщина пленки зависит также от размера гранул. Так, количество полимерной пленки в термоплавком клее в гранулированной форме обычно составляет до 12 вес.%, предпочтительно от 1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 3 до 8 вес.%, особенно предпочтительно от 5 до 7 вес.%, в расчете на полный вес гранул термоплавкого клея.

Как уже упоминалось выше, гранулированную форму термоплавкого клея по изобретению предпочтительно получают соэкструзией. В процессе соэкструзии термоплавкий клей или его компоненты расплавляют и гомогенизируют в смесительном устройстве, а затем продавливают через отверстие или фильеру экструдера. Фильера может иметь любую обычную форму, но типично она представляет собой щелевое или круглое отверстие, через которое перекачивается композиция. Обычно фильеру экструдера поддерживают при температуре выше температуры плавления материала, обычно в диапазоне 80-150°C. При соэкструзии пленкообразующая полимерная композиция одновременно выдавливается через фильеру экструдера, в частности, таким образом, чтобы по существу покрывать подлежащее покрытие ядро в виде сплошной пленки, тем самым по существу заключая термоплавкий клей в оболочку. Такие способы соэкструзии, а также применяющиеся для этого устройства известны в уровне техники.

В одном предпочтительном варианте осуществления гранулы получают формованием с помощью прижимного ролика в охлаждающей воде, в которую соэкструдировывают термоплавкий клей и полимерную пленку. Затем отдельные гранулы отделяют друг от друга в центробежной сушилке. Этот способ специалистам в данной области известен.

После охлаждения гранулы можно упаковать в контейнер, ящик или мешок для транспортировки. Контейнер может быть сделан из механически прочного материала, чтобы позволить также транспортировку и манипуляции с большим количеством гранул.

Гранулы предпочтительно являются неклеякими при температурах от 20°C до 60°C, поэтому их можно хранить и транспортировать без слипания друг с другом.

Описываемые здесь гранулы термоплавкого клея подходят, в частности, в качестве контактных клеев (pressure-sensitive adhesive, (PSA)) и применяются для этой цели. Области применения включают, например, склеивание пленок друг с другом или с другими основами, такими, как тканые или нетканые материалы, например, в производстве гигиенических изделий, в частности, детских подгузников. Таким образом, продукты, склеенные термоплавкими клеями по изобретению, также являются частью изобретения.

При применении предлагаемых изобретением гранул термоплавкого клея их обычно помещают в довольно большие резервуары и сначала подают на транспортирующее устройство, которое затем переносит гранулы в плавильное устройство. Это транспортирующее устройство может представлять собой шнековый транспортер, ленточный конвейер и т.п., однако, предпочтительно транспортировать гранулы посредством газового потока, например, сжатым воздухом, или прикладывая давление ниже атмосферного (вакуум). Так как такая транспортировка приводит к механическому трению между поверхностями частиц, здесь покрытие предотвращает также слипание и комкование на транспортирующем устройстве. Таким образом, изобретение относится также к способу загрузки в плавильное устройство термоплавкого клея, включающему подачу множества гранул термоплавкого клея согласно изобретению в плавильное устройство посредством транспортирующего устройства, в частности, вакуумного

транспортера. После расплавления гранул в плавильном устройстве расплав переносят, типично перекачивают в подходящие раздаточные устройства, например, распылительные сопла или валики, посредством которых их наносят на желаемую склеиваемую основу.

Описываемые здесь гранулы термоплавкого клея можно использовать в автоматизированных процессах для нанесения термоплавкого клея из указанных гранул.

Поскольку гранулы имеют сравнительно небольшой объем, они позволяют простое и целенаправленное порционирование, например, на транспортирующем устройстве. В результате можно уменьшить количество клея, одновременно присутствующего в плавильном устройстве, и тем самым избежать длительного времени плавления, слишком больших доз или больших времен пребывания в плавильном устройстве, что могло бы привести к деградации компонентов клея.

Следующие примеры служат для пояснения изобретения, однако не ограничивают его.

Примеры

Пример 1: Рецепт клея

Получали пленкообразующие композиции, которые содержат, в расчете на композицию, следующие компоненты (в вес.%):

	Обычное покрытие	E1	E2	E3	E4
Высокомолекулярный полиэтилен, MFI 155	59,5	-	-	-	-
Синтетический парафиновый воск	20,0	15,0	15,0	15,0	20
Металлоценовый ПП, MFI 2000	20,0	44,5	34,5	24,5	-
Металлоценовый ПП, MFI 350	-	40,0	50,0	60,0	69,5
Металлоценовый ПП, MFI 50	-	-	-	-	10
Антиоксидант	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Вязкость (мПа·с при 180°C)	17120	14240	17200	21600	29300

E=согласно изобретению

Синтетический парафиновый воск: Sasolwax® H1 (Sasol)

Металлоценовый ПП, MFI 2000: L-Modu™ S400 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), точка размягчения 90°C, M_n 45000

Металлоценовый ПП, MFI 350: L-Modu™ S600 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), точка размягчения 100°C, M_n 70000

Металлоценовый ПП, MFI 50: L-Modu™ S901 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), точка размягчения 120°C, M_n 120000

Пример 2: Реологические исследования

Далее, реологические свойства композиции E3 согласно изобретению из примера 1 (обозначена на фигуре 1 как DM 2900+6% защитного материала согласно изобретению) сравнивали со свойствами обычных композиций из примера 1 (обозначены на фигуре 1 как DM 2900+6% старого защитного материала). Для этих целей в каждом случае 6 вес.% пленкообразующей композиции добавляли в коммерческий термоплавкий клей (Technomelt® DM2900, Henkel AG), и определяли динамический модуль упругости G' или отношение модуля потерь (модуля вязкости) к динамическому модулю (модуль упругости) как коэффициент потерь ($\tan \Delta$).

Результаты этих измерений проиллюстрированы на фигуре 1. Эти результаты четко показывают, что использование пленкообразующих композиций согласно изобретению не ведет к ухудшению технологичности термоплавкого клея по сравнению с кроющими материалами, использовавшимися прежде. В частности, термоплавкий клей можно обрабатывать (распылять) при той же температуре, что и в отсутствие пленкообразующей композиции, тогда как для известных кроющих композиций для обеспечения распыляемости требовалось повышение температуры примерно на 20°C.

Эти реологические исследования были подкреплены практическими испытаниями. Практические испытания также подтвердили, что новый кроющий материал не оказывает отрицательного влияния на другие важные параметры клея, в частности, адгезионные свойства.

(57) Формула изобретения

1. Полимерная композиция для термоплавкого клея, отличающаяся тем, что она содержит, в расчете на ее полный вес:

а) 5-40 вес.%, в частности 10-20 вес.%, по меньшей мере одного воска Фишера-Тропша с температурой плавления >95°C;

б) 30-70 вес.%, в частности 40-65 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности полипропилена, с точкой размягчения >95°C и индексом текучести расплава (MFI) (230°C, 2,16 кг) в пределах от ≤1000 до ≥300 г/10 мин;

с) 0-65 вес.%, в частности 20-40 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности полипропилена, с точкой размягчения >85°C и индексом текучести расплава (MFI) (230°C, 2,16 кг) > 1000 г/10 мин;

д) 0-40 вес.% по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности полипропилена, с точкой размягчения >115°C и индексом текучести расплава (MFI) (230°C, 2,16 кг) <300 г/10 мин;

е) 0-60 вес.% по меньшей мере одного полиолефина, в частности полиолефина, полученного металлоценовым катализом, отличного от полиолефинов по пунктам б) -д), имеющего молекулярный вес $M_n < 140000$ г/моль; и

ф) 0-20 вес.% присадок и добавок, выбранных из антиоксидантов, стабилизаторов, пластификаторов и/или полимеров,

причем полимерная композиция предпочтительно является неклеюйкой при температуре от 20°C до 60°C.

2. Полимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что воск Фишера-Тропша является синтетическим парафином.

3. Полимерная композиция по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что пластификатор выбран из углеводородных масел, в частности парафиновых масел, нефтяных масел и/или минеральных масел и поли(изо)бутилена.

4. Полимерная композиция по одному из пп. 1-3, отличающаяся тем, что температура плавления полимерной композиции составляет ≤130°C.

5. Полимерная композиция по одному из пп. 1-4, отличающаяся тем, что полимерная композиция содержит, в расчете на ее полный вес:

а) 10-20 вес.%, в частности 13-17 вес.%, по меньшей мере одного воска Фишера-Тропша, имеющего температуру плавления >95°C;

б) 40-65 вес.%, в частности 55-65 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности полипропилена, имеющего точку

размягчения $>95^{\circ}\text{C}$ и индекс текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) в интервале от ≤ 1000 до ≥ 300 г/10 мин;

с) 20-40 вес.%, в частности 22-27 вес.%, по меньшей мере одного полиолефина, полученного металлоценовым катализом, в частности полипропилена, с точкой размягчения $>85^{\circ}\text{C}$ и индексом текучести расплава (MFI) (230°C , 2,16 кг) >1000 г/10 мин;

и

d) 0-2 вес.%, в частности 0,5 вес.%, антиоксиданта.

6. Термоплавкий клей в форме гранул, содержащий:

(1) ядро из термоплавкого клея, имеющего точку размягчения от 65°C до 140°C , содержащего по меньшей мере один полиолефин и по меньшей мере одну смолу, придающую клейкость, и

(2) пленку из полимерной композиции по одному из пп. 1-5, которая по существу полностью покрывает ядро и предпочтительно является неклежкой при температуре от 20°C до 60°C .

7. Термоплавкий клей по п. 6, отличающийся тем, что гранулы

(1) имеют вес менее 15 г, и/или

(2) имеют диаметр менее 25 мм в любом измерении, и/или

(3) имеют цилиндрическую, сферическую или подушковидную форму, и/или

(4) получены соэкструзией ядра и пленки из полимерной композиции.

8. Термоплавкий клей по п. 6 или 7, отличающийся тем, что

(1) пленка из полимерной композиции имеет толщину от 2 до 200 мкм, предпочтительно от 2 до 20 мкм, и/или

(2) термоплавкий клей содержит материал оболочки в количестве менее 12 вес.%, предпочтительно от 1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 3 до 8 вес.%, в расчете на полный вес термоплавкого клея.

9. Термоплавкий клей по одному из пп. 6-8, отличающийся тем, что по меньшей мере одна смола, придающая клейкость, является смолой или смесью смол, содержащей полностью или частично гидрированную углеводородную смолу и/или по меньшей мере одну натуральную смолу на основе канифоли, или талловой смолы, или их пентаэритритовых или глицериновых сложных эфиров.

10. Термоплавкий клей по одному из пп. 6-9, отличающийся тем, что

(a) гранулы являются неклежками при температуре в диапазоне $20-60^{\circ}\text{C}$, и/или

(b) в расплавленном состоянии гранулы образуют однородную смесь.

11. Применение термоплавкого клея в форме гранул по одному из пп. 6-10 в качестве контактного клея.

12. Способ загрузки в плавильное устройство термоплавкого клея, включающий подачу одной или более гранул термоплавкого клея по одному из пп. 6-10 в плавильное устройство посредством транспортирующего устройства, в частности вакуумного транспортера.

