



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108463530 B

(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201780006699.4

K·E·塞克里斯特

(22) 申请日 2017.01.13

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

11313

申请公布号 CN 108463530 A

代理人 郭名悦 屈小春

(43) 申请公布日 2018.08.28

(51) Int.CI.

C09J 123/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 123/12 (2006.01)

62/278,747 2016.01.14 US

C09J 123/14 (2006.01)

62/332,829 2016.05.06 US

C08L 23/10 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 23/12 (2006.01)

2018.07.13

C08L 23/14 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/013341 2017.01.13

US 2013/0225752 A1, 2013.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2013/0225752 A1, 2013.08.29

W02017/123874 EN 2017.07.20

US 20140147669 A1, 2014.05.29

(73) 专利权人 波士胶公司

US 7262251 B2, 2007.08.28

地址 美国威斯康星州

CN 1433451 A, 2003.07.30

(72) 发明人 王宝玉 K·格施克

审查员 任佳莹

T·I·霍金斯 P·查理

权利要求书3页 说明书27页

(54) 发明名称

滤材料转换、以及手术衣和手术单组件。

使用单位点催化剂和方法制备的基于丙烯共聚物的共混物的热熔性粘合剂组合物

(57) 摘要

一种热熔性粘合剂组合物，包括基于低分子量半结晶丙烯基聚合物和高分子量基本上非晶态丙烯基聚合物的聚合物共混物，所述两种丙烯基聚合物通过使用单位点催化剂制备。所述组合物还含有相容性增粘剂、塑化剂、抗氧化剂，以及任选的蜡、填料、着色剂、UV吸收剂、另一种聚合物、或其组合。所述热熔性组合物具有在177°C在500mPa·s至35,000mPa·s范围内的低粘度，并且可用于遇到结合低表面能基材的多种工业应用，包括一次性非织造卫生制品、标签和其他组件应用。特别优选的应用包括一次性非织造尿布和女性卫生巾构造、尿布和成人失禁内裤弹性连接、尿布和餐巾纸芯稳定、尿布背衬层压、工业过

1.一种热熔性粘合剂组合物,包含:

(f) 含有至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的聚合物共混物;所述LMW SSC-PP聚合物和所述HMW SSC-PP聚合物均为用单位点催化剂制备的均聚聚丙烯或丙烯与 α -烯烃共聚单体的共聚物;在所述共混物中所述LMW SSC-PP聚合物与所述HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9,并且在所述组合物中所述聚合物共混物的总量为20重量%至80重量%;所述LMW SSC-PP具有在23℃0.86g/cc至0.90g/cc的密度,10,000g/mol至100,000g/mol的重均分子量,20℃至140℃的熔点,30J/g至100J/g的熔化焓,18%至50%的结晶度,等于或大于80g/10min的熔体流动速率和在190℃范围为800mPa·s至100,000mPa·s的Brookfield粘度;以及所述HMW SSC-PP聚合物具有在23℃0.85g/cc至0.88g/cc的密度,大于100,000g/mol的重均分子量,无熔点或20℃至120℃的残余熔点,0J/g至30J/g的熔化焓,0%至18%的结晶度,和等于或小于200g/10min的熔体流动速率(FMR);

(g) 含量为15重量%至75重量%的相容性增粘剂;

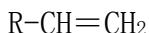
(h) 1重量%至35重量%的塑化剂;

(i) 0.1重量%至3重量%的稳定剂或抗氧化剂;和

(j) 任选地,0重量%至20重量%的蜡。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述半结晶LMW SSC-PP聚合物是丙烯的均聚物。

3.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述半结晶LMW SSC-PP聚合物是丙烯和至少一种 α -烯烃共聚单体的共聚物,所述 α -烯烃共聚单体具有下面的分子结构:

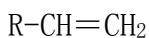


其中,R是氢H、或者具有4至8个碳原子的烷基或芳基基团。

4.根据权利要求3所述的组合物,其中,所述 α -烯烃共聚单体是乙烯、1-丁烯或者1-己烯。

5.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物是丙烯的均聚物。

6.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述基本上非晶态HMW SSC-PP是丙烯和至少一种 α -烯烃共聚单体的共聚物,所述 α -烯烃共聚单体具有下面的分子结构:



其中,R是氢H、或者具有4至8个碳原子的烷基或芳基基团。

7.根据权利要求6所述的组合物,其中,所述 α -烯烃共聚单体是乙烯、1-丁烯或者1-己烯。

8.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述增粘剂选自由以下组成的组:脂族和脂环族烃树脂及其氢化衍生物、氢化芳族烃树脂、芳族改性的脂族或脂环族树脂及其氢化衍生物、多萜和苯乙烯化多萜树脂。

9.根据权利要求8所述的组合物,其中,所述增粘剂是C-5脂族烃树脂、氢化C-5树脂、氢化C-9树脂和氢化DCPD树脂。

10.根据权利要求8所述的组合物,其中,所述增粘剂是芳族改性的C-5树脂、芳族改性的氢化DCPD树脂。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述塑化剂选自由矿物油和液体聚丁烯组成的组。

12. 根据权利要求11所述的组合物,其中,所述矿物油具有小于30%的芳族碳原子。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物包含含量达20重量%的蜡。

14. 根据权利要求13所述的组合物,其中,所述蜡选自由以下组成的组:石油蜡和聚烃蜡。

15. 根据权利要求13所述的组合物,其中,所述蜡选自由以下组成的组:低分子量聚乙烯和聚丙烯。

16. 根据权利要求13所述的组合物,其中,所述蜡包括合成蜡。

17. 根据权利要求14-16中任一项所述的组合物,其中,所述蜡是数均分子量为400g/mol至6,000g/mol的低分子量聚乙烯。

18. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述抗氧化剂是受阻酚化合物。

19. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含含量达60重量%的填料。

20. 根据权利要求19所述的组合物,其中,所述填料选自由以下组成的组:滑石、碳酸钙、粘土、二氧化硅、云母、硅灰石、长石、硅酸铝、氧化铝、水合氧化铝、玻璃微球、陶瓷微球、热塑性微球、重晶石和木粉。

21. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含着色剂。

22. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含另一种聚合物。

23. 一种热熔性粘合剂组合物,包含:

(f) 含有至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的聚合物共混物;所述LMW SSC-PP聚合物和所述HMW SSC-PP聚合物均为用单位点催化剂制备的均聚聚丙烯或丙烯与 α -烯烃共聚单体的共聚物;在所述共混物中所述LMW SSC-PP聚合物与所述HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9,并且在所述组合物中所述聚合物共混物的总量为20重量%至80重量%;所述LMW SSC-PP聚合物具有10,000g/mol至100,000g/mol的重均分子量,18%至50%的结晶度,和在190°C范围为800mPa·s至100,000mPa·s的Brookfield粘度,以及所述HMW SSC-PP聚合物具有大于100,000g/mol的重均分子量,以及0%至18%的结晶度;其中所述HMW SSC-PP聚合物的分子量是所述LMW SSC-PP的分子量的至少两倍;

(g) 含量为15重量%至75重量%的相容性增粘剂;

(h) 1重量%至35重量%的塑化剂;

(i) 0.1重量%至3重量%的稳定剂或抗氧化剂;

(j) 任选地,0重量%至20重量%的蜡。

24. 根据权利要求23所述的组合物,其中,所述HMW SSC-PP聚合物的分子量是所述LMW SSC-PP的分子量的至少三倍。

25. 根据权利要求24所述的组合物,其中,所述HMW SSC-PP聚合物的分子量是所述LMW SSC-PP的分子量的至少五倍。

26. 根据权利要求23所述的组合物,其中,所述半结晶LMW SSC-PP聚合物以5重量%至50重量%的量存在,以及所述基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物以10%至30%的量存在。

27. 根据权利要求23所述的组合物,其中,所述基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物以20%至50%的量存在。

28. 一种制造层压件的方法,包含以下步骤:

将权利要求1或23所述的热熔性粘合剂组合物以熔化状态施加到主基材上;和
通过使次基材与所述粘合剂组合物接触而将所述次基材配合到所述主基材上。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中,使用热熔体施加的直接接触方法将所述粘合剂施加到所述主基材上。

30. 根据权利要求28所述的方法,其中,使用热熔体的非接触方法将所述粘合剂施加到所述主基材上。

31. 根据权利要求29所述的方法,其中,所述主基材是弹性绞线。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述主基材是弹性绞线。

33. 根据权利要求29所述的方法,其中,所述主基材是非织造织物。

34. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述主基材是非织造织物。

35. 根据权利要求31所述的方法,其中,所述次基材是缠绕在弹性绞线周围的非织造织物。

36. 根据权利要求31所述的方法,其中,所述次基材是聚乙烯薄膜以及第三基材是非织造织物。

37. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述次基材是弹性薄膜。

38. 一种通过权利要求28所述的方法制造的层压件,所述层压件用作一次性物品中的弹性腿箍、直立腿箍或弹性侧片。

39. 根据权利要求38所述的层压件,用作弹性腿箍。

40. 一种通过权利要求28所述的方法制造的层压件,所述层压件用作一次性物品上的弹性侧片或伸展耳。

41. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述HMW SSC-PP聚合物的分子量是所述LMW SSC-PP的分子量的至少两倍。

使用单位点催化剂和方法制备的基于丙烯共聚物的共混物的热熔性粘合剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在2016年1月14日递交的第62/278,747号美国临时申请和2016年5月6日递交的第62/332,829号美国临时申请的权益。第62/278,747号美国临时申请和第62/332,829号美国临时申请中每一者的全部内容在此通过引用的方式全部并入文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种基于聚合物共混物的新型热熔性粘合剂组合物，该聚合物共混物包含使用单位点催化剂制备的聚丙烯聚合物。更特别地，聚丙烯聚合物共混物包含低分子量的半结晶丙烯聚合物和高分子量的基本上非晶态丙烯聚合物，从而制备具有双峰分子量分布的聚合物组分。所述粘合剂组合物具有良好均衡的粘合性和凝聚性性能，适用于包装、产品组件和层压件中。所述粘合剂组合物尤其用于粘合低表面能基材，这些基材经常用于制造各种一次性非织造卫生产品，如婴儿尿布、成人失禁物品和女性卫生垫。

背景技术

[0004] 热熔性粘合剂通常在环境温度下以固体物质的形式存在，并可通过施加热转化为可流动的液体。这些粘合剂在制造各种其中常常需要各种基材的粘合的一次性物品时尤其有用。具体应用包括一次性尿布、医院衬垫、女性卫生巾、卫生护垫、手术单和成人失禁内裤，统称为一次性非织造卫生产品。其他多元化应用涉及纸制品、包装材料、汽车顶篷、家电、胶带和标签。在大多数这些应用中，热熔性粘合剂被加热到其熔化状态，然后施加到通常被称为主基材的基材上。然后通常称为次基材的第二基材立即与第一基材接触并压靠第一基材。粘合剂遇冷固化以形成牢固的粘合。热熔性粘合剂的主要优点是不存在液体载体，就像水基或溶剂基粘合剂一样，从而消除了与溶剂去除相关的昂贵工艺。

[0005] 对于许多应用，热熔性粘合剂通常通过使用活塞或齿轮泵设备以薄膜或珠子的形式直接挤出到基材上。在这种情况下，基材在压力下与热模具紧密接触。模具的温度必须刚好保持在粘合剂的熔点以上，以使熔融的热熔性材料平滑地流过施加喷嘴。对于大多数应用，特别是在食品包装和一次性非织造卫生制品制造中遇到的应用，通常涉及精细和热敏性基材、如薄规格塑料膜的粘合。这对热熔性粘合剂应用的涂布温度设定了上限。今天的商业化热熔体通常配制成涂布温度低于200°C，优选低于150°C，以避免基材燃烧或变形。除了直接涂布之外，还开发了几种间接或非接触涂布方法，通过这些方法可以借助压缩空气将热熔性粘合剂从远处喷涂到基材上。这些非接触涂布技术包括常规螺旋喷雾、OmegaTM、SurewrapTM和各种形式的熔喷法。然而，为了获得可接受的涂布图案，间接方法要求在施加温度下粘合剂的粘度必须足够低，通常在2000mPa · s至30000mPa · s的范围内，优选在2000–15000mPa · s的范围内。在确定热熔体的可喷射性时，许多其他物理因素、特别是粘合剂的流变性质起作用。大多数商业化热熔性产品不适用于喷涂应用。还没有已接受的理论模型或指导方针来预测可喷射性，其必须通过施加设备凭经验确定。

[0006] 热熔性粘合剂是通常由聚合物、塑化剂、增粘树脂和抗氧化剂包装物组成的有机材料。其他成分，如蜡、填料、着色剂和UV吸收剂也可用于改性粘合剂性能或提供特殊属性。这些有机成分在粘合剂的涂布条件下易于热降解。例如，广泛使用的基于苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)三嵌段共聚物的商业化热熔性粘合剂在175°C经受24小时可使粘度从原始值下降约50%。基于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)的热熔体可在相似的条件下通过交联而引起问题。交联可导致粘度的急剧增加，并且最终可通过形成三维聚合物网络使粘合剂变得不可流动。粘度变化通常伴随着炭化、胶化(gelling)和在熔融材料顶部形成结皮(skin)。降解将不可避免地导致粘合剂特性和性能的恶化。另外，它们也可能导致设备损坏。降解速率取决于温度；温度越高，降解越快。因此，降低粘合剂的涂布温度可以减缓降解。

[0007] 使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta, ZN)催化剂，如低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和全同立构(isotactic)聚丙烯(iPP)生产的常规聚烯烃不适合粘合剂应用。齐格勒-纳塔(ZN)催化剂体系由一对催化剂和助催化剂组成。最常见的这种对是TiCl₃和Al(C₂H₅)₂Cl，或TiCl₄与Al(C₂H₅)₃。齐格勒-纳塔催化剂体系是科学期刊和教科书中众多出版物的主题，并且是本领域技术人员所熟知的。常规的ZN催化剂体系通常嵌入惰性载体中，并具有多个催化剂位点，每个位点具有不同的活性。这种活性的差异导致形成具有多个分子量的聚合物分子和共聚物分子的组合物。用ZN催化剂生产的聚烯烃均聚物和共聚物典型地是高度结晶的和刚性的。这可以转化为热熔性粘合剂，其相对易碎或具有差的基材润湿性、差的粘合性和差的加工性能。尽管如此，含有各种类型的聚烯烃共混物的热熔性粘合剂在各种以前的专利文献中是已知的。

[0008] 如本文所用，Z-N是指用于烯烃聚合的齐格勒-纳塔催化剂。

[0009] 如本文所用，LDPE和HDPE分别指低密度聚乙烯和高密度聚乙烯。

[0010] 如本文所用，iPP是指主要具有全同立构链结构的全同立构丙烯均聚物或共聚物。

[0011] 如本文所用，非晶态聚-α-烯烃(APAO)是指通常用路易斯酸(Lewis acid)催化剂生产的具有乙烯或丁烯的一类低分子量非晶态丙烯均聚物或共聚物。

[0012] 如本文所用，PB是指聚丁烯均聚物和共聚物。

[0013] 例如，Trotter等人在美国专利号4,022,728中描述了一种热熔性压敏组合物，其包含APAO混合物、低分子量的基本上非晶态弹性体、液体增粘剂和按重量计达2%的量的常规结晶聚丙烯(iPP)。根据所述专利No. 4,022,728，该组合物提供了良好的在低温下的粘合性能。

[0014] Meyer等人在美国专利4,120,916中公开了包含低分子量PE、低分子量iPP和APAO的共混物的热熔性粘合剂组合物。据称，这些粘合剂组合物可提供短的开放时间并可用于石蜡改性瓦楞纸板的粘合。

[0015] Lakshmanan等人在美国专利号4,761,450中公开了一种可用作热熔性粘合剂的聚合物共混物，其包含LDPE、1-丁烯与乙烯或丙烯的共聚物、烃增粘剂和由低分子量液体聚丁烯、APAO以及它们的混合物组成的低分子量聚合物。

[0016] Ryan在美国专利号5,747,573中公开了一种用于结合塑料和金属箔容器的基于APAO的热熔性粘合剂组合物。该粘合剂组合物含有APAO的共混物、固体苯甲酸酯塑化剂和烃增粘剂。

[0017] APAO与聚乙烯(PE)、聚丁烯(PB)共聚物、或常规iPP的共混导致严重的缺陷。含有APAO/PE或APAO/PB共混物的现有技术粘合剂,如,例如上文描述的在美国专利4,120,916和4,761,450中的那些粘合剂,趋向于具有差的相容性。当热熔性粘合剂必须在高温下长时间(有时几小时、甚至几天)保持在熔融状态时,这些粘合剂可在施用过程中发生相分离。在相分离的热熔性粘合剂中,炭化、结皮和胶化可以相当迅速地发展,从而导致施加设备堵塞或阻塞。这种聚合物共混物的不相容性也赋予易碎性、光学浑浊度、差的开放时间或无开放时间、以及低结合强度。虽然基于APAO和常规iPP共混物的热熔体不具有相容性问题,但它们仍可能遭受上文所述的所有其他缺点。此外,由于常规iPP聚合物的高结晶度和高熔点,基于APAO/iPP共混物的热熔性粘合剂倾向于硬的且易碎,除非保持iPP聚合物的量在非常低的水平,如,例如在美国专利4,022,728中公开的按重量计约2%或低于2%。因此,这些粘合剂将具有差的拉伸强度、差的结合强度和差的抗冲击性。iPP的另一个不利影响是涂布温度的增加。粘合剂必须在刚好在iPP熔点的温度以上(180°C-200°C的范围内)加热才能达到液态。尽管在美国专利5,723,546中描述的高分子量和低分子量无规聚烯烃的共混物方法在APAO的拉伸性能方面提供了一些改进,但它尚未能够提供足够的拉伸强度和高温性能来克服基于单独APAO的热熔体的缺陷。

[0018] 上述现有技术的缺点在美国专利6,329,468、美国专利7,262,251、美国专利申请公开US2003/0096896A1和美国专利8,383,731中公开的最新发明中部分被克服,其中美国专利6,329,468教导了使用半结晶柔性聚烯烃用于热熔性粘合剂组合物;美国专利7,262,251教导了基于全同立构聚丙烯和第二聚合物的无规共聚物(RCP)的热熔性粘合剂组合物;美国专利申请公开US2003/0096896A1描述了包含间同立构(syndiotactic)聚丙烯(sPP)和APAO的共混物的热熔性组合物;美国专利8,383,731描述了基于丙烯与α-烯烃的半结晶共聚物的粘合剂共混物。然而,这些组合物全部由在分子内和/或分子间组成分布上不均匀以及分子链的立构规整度分布上不均匀的刚性半结晶聚合物组成。本发明不打算详细进行聚合物性能-功能关系的理论讨论,但是组合物和链结构的不均匀性以及非常广泛的分子量分布可能会导致热熔性组合物的差的粘合性能以及差的加工性能。上述组合物中的这些半结晶聚合物可具有刚性的聚合物链结构,这对含有这种聚合物的热熔性粘合剂的粘合和应用性能是有害的。即使不是没有可能,通过一系列施加方法来平衡粘合性、凝聚性、低粘度、广泛的施加温度范围和适用性的复杂需求也是非常困难的。

[0019] 最近,Tse等人在美国专利9,109,143中揭示了一种粘合剂组合物,其含有重均分子量(M_w)小于100,000g/mol的两种低分子量丙烯基共聚物的共混物。美国专利9,109,143的低分子量丙烯共聚物也具有低熔点和低结晶度。主要针对瓦楞纸箱密封的共聚物凝聚强度差,因此不适用于一系列要求苛刻的应用,如,例如用于非织造卫生产品和汽车顶篷组件的弹性连接。

[0020] 美国专利申请号2016/0121014公开了一次性吸收制品和包含第一聚合物和第二聚合物的粘合剂组合物,其中第一聚合物基于丙烯且分子量不大于约75,000,第二聚合物选自包括具有至少约100,000分子量的丙烯基聚合物和苯乙烯含量不大于约20%的苯乙烯嵌段共聚物的组,其中该粘合剂组合物据称可用于弹性连接应用。

发明内容

[0021] 因此,提供将克服上述现有技术粘合剂的缺点的热熔性粘合剂将是有利的。在本发明中,发现包含基于半结晶低分子量的单位点催化剂聚丙烯(LMW SSC-PP)的聚合物和基于基本上非晶态高分子量的单位点催化剂聚丙烯(HMW SSC-PP)的聚合物的聚烯烃聚合物共混物提供了在现有技术的热熔性体系中未能提供的性质的独特组合,由此为各种低表面能基材如LDPE和iPP薄膜提供高的结合强度、在恒定张力下保持弹性材料的高凝聚强度、优异的热稳定性、良好的润湿性能、宽的施加温度范围、长的开放时间、良好的湿结合强度(green bond strength)和与基本上所有已知的热熔体涂布方法的适应性(suitability)。

[0022] 根据本发明,热熔性粘合剂组合物包括使用单位点催化剂(SSC)生产的丙烯聚合物:高分子量基本上非晶态聚丙烯聚合物(HMW SSC-PP聚合物)和低分子量半结晶聚丙烯共聚物(LMW SSC-PP聚合物)的共混物。聚合物组分的不同分子量产生具有双峰分子量分布的聚合物共混物。除了分子量的差异之外,共混物中的SSC-PP聚合物的熔化焓也不同,这是聚合物结晶度的间接测量。出于本发明的目的,将LMW半结晶SSC-PP聚合物定义为具有100,000g/mol或更低的重均分子量(M_w)、位于DSC曲线上的不同熔点和30焦耳/克材料的熔化焓(J/g)以上的丙烯均聚物或共聚物。HMW基本上非晶态SSC-PP聚合物被定义为重均分子量(M_w)为100,000g/mol以上、且不含或基本上不含结晶相或包含少部分残余结晶度的丙烯均聚物或共聚物,该少部分残余结晶度的特征在于差示扫描量热法(DSC)曲线上小但明显的熔点,其中熔化焓在30焦耳/克材料(J/g)以下。HMW基本上非晶态SSC-PP聚合物也可以完全非晶态,其DSC曲线上没有显示熔融峰。该组合物还包含增粘剂组分、塑化剂组分、抗氧化剂包装物和任选的其它添加剂,如蜡、填料、着色剂、UV吸收剂和另一种聚合物。该组合物非常适合用于各种直接和间接涂布方法的应用,并且具有包括低涂布温度、宽涂布温度范围、对低表面能塑料基材的优异粘合性、高凝聚强度、高耐剪切性、高绞线保持性、低粘度、低熔点和优异的热稳定性的属性的新型组合。本发明的组合物特别适用于食品包装、产品组件和一次性非织造物品的组件,以用于将聚乙烯和聚丙烯薄膜、非织造织物和弹性绞线彼此结合或自身结合。

[0023] 如本文所用,SSC是指用于 α -烯烃聚合物的单位点催化剂。

[0024] 如本文所用, M_w 是指聚合物的重均分子量。

[0025] 出于本发明的目的,术语基本上非晶态用于指其中PP基聚合物具备从0J/g到约30J/g的熔化焓的状态。

[0026] 出于本发明的目的,术语半结晶用于指其中PP基聚合物具备30J/g以上的熔化焓的状态。

[0027] 如本文所用,HMW SSC-PP是指通过使用单位点催化剂生产的 M_w 大于约100,000g/mol的一类高分子量基本上非晶态丙烯均聚物或共聚物。该聚合物可以是完全非晶态的,在DSC曲线上没有显示出熔融峰,但是它们也可以具有小部分的晶体,这些晶体在DSC曲线上产生一个很小但明显的熔融峰或其中相关熔化焓为30焦耳/克材料(J/g)或更小,即从0J/g到约30J/g的峰。

[0028] 如本文所用,DSC曲线是指通过使用差示扫描量热法(DSC)仪器获得的热流量或热容量对温度的曲线图。用于确定这些值的测试方法是ASTM E793-01“通过差示扫描量热法进行熔融和结晶的焓的标准测试方法”。

[0029] 如本文所用,LMW SSC-PP是指一类低分子量的半结晶丙烯均聚物或共聚物,其具有约100,000g/mol或更低的重均分子量(M_w)并且在DSC曲线上具有一个或多个不同的熔融峰,其中相关熔化焓为30焦耳/克材料(J/g)或更高,即通常约30J/g至约100J/g、更优选约30J/g至约90J/g、最优选约35J/g至约80J/g。术语“熔化焓(enthalpy of melting)”、“熔融焓(enthalpy of fusion)”、“熔融热(heat of fusion)”和“熔化热(heat of melting)”可互换使用。

[0030] 如本文所用,SSC-PP共混物是指包含至少一种HMW SSC-PP聚合物和至少一种LMW SSC-PP聚合物的聚合物共混物。

[0031] 因此,本发明涉及包含含有半结晶LMW SSC-PP聚合物和基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的聚丙烯聚合物共混物的热熔性粘合剂组合物,其中LMW材料与HMW材料的比例为9:1至1:9重量份。除了SSC-PP共混物之外,粘合剂组合物还包含增粘树脂、塑化剂和抗氧化剂体系作为主要成分。本发明的组合物利用了半结晶LMW SSC-PP聚合物和基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物之间的互补特性,并克服了现有技术的聚烯烃基热熔性粘合剂的缺点。根据本发明的实施方式的组合物提供了均衡的拉伸强度、韧性、柔性和粘合性的性能。它们具备对各种低表面能基材(如LDPE和iPP薄膜)高的结合强度、在恒定张力下保持弹性材料的高凝聚强度、优异的热稳定性、良好的浸润性能、宽的施加温度范围、长的开放时间、良好的湿结合强度、低粘度、凝固时低或无残留粘性、以及与基本上所有已知的热熔体涂布方法的适应性。特别地,本发明的实施方式导致粘合剂组合物非常适合于各种喷涂涂布施加技术,如,例如螺旋喷雾、OmegaTM、SurewrapTM、熔喷、Control Coat[®]等,以及非喷涂施加技术,如,例如狭缝涂布、V-slotTM、AllegroTM等;这些涂布技术对于本领域技术人员来说是公知的,并且不是本发明讨论的主题。

[0032] 因此,本发明的目的是提供一种热熔性粘合剂组合物,其包含含有至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的聚合物共混物;所述LMW SSC-PP聚合物和HMW SSC-PP聚合物都是通过使用单位点催化剂(SSC)制备的丙烯的均聚物或丙烯与α-烯烃共聚单体的共聚物,并且沿着聚合物链具有统计学上无规的共聚单体分布。共混物中的半结晶LMW SSC-PP聚合物与基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9,并且在本发明组合物中聚合物共混物的总量为20重量%-80重量%,优选为30重量%-60重量%,最优选为30重量%-50重量%。

[0033] 半结晶LMW SSC-PP聚合物可以以5重量%至50重量%、更优选10重量%至35重量%、并且最优选15重量%至30重量%的量存在于本发明的实施方式中。基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物可以以7重量%至35重量%、更优选10重量%至30重量%、最优选15重量%至28重量%的量存在于本发明的实施方式中。当本文提供任何组分的各种范围时,本发明预期所述组合物可包含从第一范围的下限延伸至第二范围的上限的范围的该组分,例如半结晶LMW SSC-PP聚合物的存在量为5%至30%。此外,对于这两种特定成分,本发明的组合物可以包含一种公开范围的半结晶LMW SSC-PP以及任何公开范围的基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物,例如5重量%至50重量%的半结晶LMW SSC-PP聚合物和15重量%至28重量%的基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物。

[0034] 此外,本发明的优选实施方式的组合物包含基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的量为15%至28%、更优选18%至28%、还更优选20%至28%、还更优选22%至28%,以及可替

选地,至少23%、24%或25%至达50%、45%、35%或本文公开的任何上限。根据这样的实施方式,本发明的组合物包含5重量%至50重量%、更优选10重量%至35重量%、最优选15重量%至30重量%并且可替选地在5重量%至20重量%之间的半结晶LMW SSC-PP聚合物。

[0035] 本发明的第二个目的是教导配制含有上述聚合物共混物以及塑化剂、相容性增粘剂和抗氧化剂的热熔性粘合剂组合物的技术。该组合物可含有任选的添加剂,包括但不限于蜡、官能化聚合物、着色剂、UV吸收剂和填料。

[0036] 本发明的第三个目的涉及一种包含聚合物共混物的热熔性组合物,该组合物在177 °C具有500mPa · s至35,000mPa · s、优选1000mPa · s至20,000mPa · s、最优选2,000mPa · s至15,000mPa · s的低粘度。低粘度对于涉及各种喷涂方法的应用是必不可少的。

[0037] 本发明的另一目的是提供一种用于具有至少80%或更高的蠕变保持率的用于非织造弹性连接应用的热熔性粘合剂组合物;80%的值(基于本文所述的方法)通常是一次性非织造卫生制品行业可接受的最低值。

[0038] 本发明涵盖任何这样的应用,其中涉及在低于200 °C、优选等于或低于160 °C的温度使用热熔性粘合剂结合相似或不相似的基材,同时从粘合剂结合获得良好的凝聚力以耐受在低温、环境温度或高温下的机械应力,特别是在蠕变条件下的机械应力。本发明的组合物在结合具有低表面能塑料材料的印刷或涂布纸板中是特别有利的,如,例如用于冷冻食品包装的纸盒,其中所述纸盒常常涂有水分阻隔材料(moisture barrier material)以防止其内容物在储存期间干燥,或出于美学原因被印刷,或两者兼而有之。对于这样的包装应用,本发明的组合物允许在冰点以下的低温对于涂布和印刷盒的纤维撕裂结合强度,在冰点以下的低温常规乙烯乙酸乙烯酯(EVA)热熔体不起作用。因此,本发明的另一目的是提供用于低温包装应用的热熔体。

[0039] 本发明的另一个目的是教导一种涉及间歇过程的热熔性粘合剂组合物的制备方法。

[0040] 本发明的另一个目的是提供一种热熔性粘合剂组合物,该组合物在160 °C以下的低温具有良好的加工性能,用于涉及在非织造卫生吸收物品制造中不可避免遇到的热敏基材的应用,其中,通常使用薄规格LDPE薄膜和PP非织造织物。

[0041] 另一个目的是教导通过使用不同的热熔体涂布方法来施加本发明的热熔性组合物的技术,并且提供一种通过首先将热熔体施加于主基材以及随后将主基材配合(mating)到次基材上来结合或层压两种或更多种基材的方法。

[0042] 本发明的另一个目的是提供一种特别用于制造非织造卫生吸湿物品的各种应用的热熔性粘合剂组合物,该非织造卫生吸湿物品包括但不限于婴儿尿布、训练裤、成人失禁物品、女性衬垫、卫生护垫、手术衣和家禽吸收垫,所述组合物具有良好均衡的以下性能:拉伸强度、韧性、柔性和粘合性。它对多种低表面能基材(如LDPE和iPP薄膜)呈现出高结合强度、在恒定张力下保持弹性材料(诸如弹性绞线)的高凝聚强度、优异的热稳定性、良好的湿润性、广泛的施加温度范围、长的开放时间、良好的湿结合强度、低粘度、凝固时低或无残留粘性、以及与基本上所有已知的热熔体涂布方法的适应性。

[0043] 本发明的目的可以通过一种热熔性粘合剂组合物来实现,该组合物包含下列成分的混合物作为其组分:

[0044] a. 包含至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP

聚合物的聚合物共混物；所述LMW SSC-PP聚合物和所述HMW SSC-PP聚合物均为用SSC催化剂制备的均聚聚丙烯或者丙烯与 α -烯烃共聚单体的共聚物，并且沿着聚合物链具有统计上无规的共聚单体分布。共混物中的半结晶LMW SSC-PP聚合物与基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9，并且在本发明组合物中的聚合物共混物的总量为约20重量%至约80重量%、优选约30重量%至约60重量%、和最优选约30重量%至约50重量%；所述LMW SSC-PP聚合物具有在23℃约0.86g/cc至约0.90g/cc的密度、约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量、约20℃至约150℃的熔点、约30J/g至约100J/g的熔化焓、约18%至约55%的结晶度和约800mPa·s至约100,000mPa·s的熔体粘度；以及所述HMW PP共聚物具有在23℃约0.85g/cc至约0.88g/cc的密度、大于100,000g/mol的重均分子量、无熔点或约20℃至约120℃的熔点、约0J/g至约30J/g的熔化焓、约0%至约18%的结晶度、和等于或小于200g/10min的熔体流动速率(FMR)（根据ASTM D-1238，在230℃/2.16千克测试条件下测定）；

[0045] b. 含量为约15重量%至约75重量%，优选约30重量%至约60重量%的相容性增粘剂；

[0046] c. 约1重量%至约35重量%、优选约2重量%至约20重量%的塑化剂；

[0047] d. 约0.1重量%至约3重量%、优选约0.2重量%至约1.0重量%的稳定剂或抗氧化剂；和

[0048] e. 任选地，约0重量%至约20重量%、优选约0重量%至约15重量%的蜡。

[0049] 该组合物的组分（其可以包含另外的附加组分）加起来按重量计为100%。粘合剂组合物可含有其它组分，诸如填料和/或着色剂和/或荧光剂和/或可改良上述基础粘合剂组合物的粘合性能的另一种聚合物。

[0050] 本发明的目的也可以通过一种热熔性粘合剂组合物来实现，该组合物包含下列成分的混合物作为其组分：

[0051] a. 包含至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP共聚物的聚合物共混物；所述LMW SSC-PP聚合物和所述HMW SSC-PP共聚物均为用SSC催化剂制备的均聚聚丙烯或丙烯与 α -烯烃共聚单体的共聚物；在共混物中LMW SSC-PP聚合物与HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9，并且在本发明的组合物中聚合物共混物的总量为约20重量%至约80重量%、优选约30重量%至约60重量%、最优选约30重量%至约50重量%；所述LMW SSC-PP具有约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量，约18%至约50%的结晶度和在190℃范围优选约800mPa·s至约100,000mPa·s的Brookfield粘度；和所述HMW SSC-PP聚合物具有大于100,000g/mol的重均分子量，约0%至约18%的结晶度，其中HMW PP聚合物的分子量是LMW SSC-PP的分子量的至少两倍；

[0052] b. 含量为约15重量%至约75重量%，优选约30重量%至约60重量%的相容性增粘剂；

[0053] c. 约1重量%至约35重量%、优选约2重量%至约20重量%的塑化剂；

[0054] d. 约0.1重量%至约3重量%、优选约0.2重量%至约1.0重量%的稳定剂或抗氧化剂；

[0055] e. 任选地，约0重量%至约20重量%、优选约0重量%至约15重量%的蜡。

具体实施方式

[0056] 根据本发明，生产一种热熔性粘合剂组合物，其包含半结晶LMW SSC-PP聚合物和基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物的共混物作为基础聚合物组分；这两种聚合物均使用单位点催化剂体系制备，该单位点催化剂体系可以以几种方式区别于传统的Z-N催化剂体系。齐格勒-纳塔催化剂体系通常由催化剂和助催化剂对组成，最常见的这种对是TiCl₃和Al(C₂H₅)₂Cl，或TiCl₄和Al(C₂H₅)₃。常规的Z-N催化剂体系通常嵌入惰性载体中，并且在载体颗粒上具有几个活性催化剂位点，其中每一个催化剂位点都具有不同的活性。在α-烯烃的均聚反应中，越多的活性位点将更多的单体分子并入到聚合物主链中，从而产生具有相对更长链长或更高分子量的聚合物分子。相反，越少的活性位点会产生较短链长的聚合物分子。由ZN催化剂生产的聚合物将具有非常宽的分子量分布，多分散指数(PDI)达10，而由SSC催化剂制备的聚合物具有窄的分子量分布，PDI通常为约2至约4。PDI定义为重均分子量(M_w) / 数均分子量(M_n)的比值。使用Z-N催化剂时，聚合反应是高度立体有择的。根据催化剂的化学和晶体结构，α-烯烃分子只在特定的取向上加入到聚合物链中，从而产生规则的、重复的三维聚合物链构型。在聚合物科学命名法中，术语立构规整度用于描述链构型，即聚合物链的立体结构。如果聚合物具有描述为具有与通过聚合物主链延伸的假想平面的相同侧上的连续单体单元的叔碳原子连接的自由基团的链构型，则该聚合物被称为全同立构的。这种类型的立体化学结构可以通过使用Fisher投影公式进行如下图解说明：



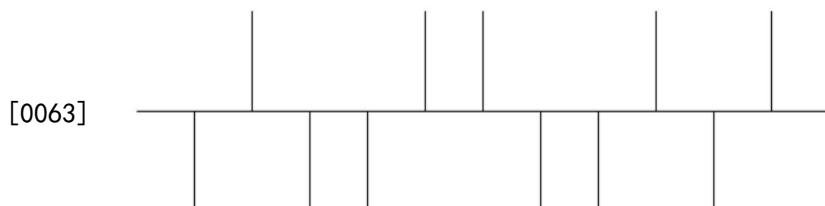
[0058] 具有这种链构型的聚丙烯被称为全同立构聚丙烯或iPP。

[0059] 聚丙烯链也可采用间同立构构型，其中沿链的连续单体单元的叔甲基交替地设置在假想平面的每一侧上。间同立构链的立体构型如下图所示：



[0061] 具有这种链构型的聚丙烯称为间同立构聚丙烯或sPP。

[0062] 与规则的空间构型相反，丙烯聚合物链也可以具有链立体结构，其特征在于具有在通过聚合物链的假想平面的两侧上空间无规分布的连续单体单元上的甲基。该链构型被定义为无规立构的(atactic)。无规聚丙烯(aPP)分子链的立体构型可以通过使用以下Fisher投影公式图解说明：



[0064] 目前使用的商业化Z-N催化剂被设计为主要生产全同立构链构型。然而，这种立体选择性并不是完全足够的，并且可能发生单体插入错误，其特征在于沿着主要全同立构聚

合物链偶尔添加间同立构碳原子。选择性误差导致局部无规构型和链规律性破坏,从而产生一定的无规立构部分。这种现象在iPP聚合物中占有一个很小的但非常显著的非晶态部分。上述支撑的Z-N催化剂上的不同活性位点也呈现出不同的立体选择性,其中一些位点比其他位点更忠实于制造全同立构构型。所得到的聚丙烯不可避免地由具有不同链长和立构规整度的复杂异质系列的分子组成。尽管个别分子存在差异,但聚丙烯的立体构型仍然主要是全同立构。由于这种结构,聚丙烯在宏观上是具有高结晶度和高熔点的半结晶材料。

[0065] 通过Z-N催化剂产生的丙烯与其他 α -烯烃的共聚物的分子结构甚至更为复杂。除了上文提到的分子量和立构规整度之外,由于催化剂活性位点对共聚单体的活性差异,共聚物分子在共聚单体含量方面通常也具有组成上的差异。这导致由不仅分子量和立构规整度不同而且共聚单体分布不同的分子组成的异质材料。共聚单体可破坏链立体规整性,从而降低结晶度。从立体化学的角度来看,ZN催化剂的丙烯共聚物可以看作是嵌段的(blocky),具有被无规链段或无规链段嵌段中断的全同立构链段或者全同立构嵌段。在热力学力驱动下,全同立构嵌段将聚集形成与丙烯均聚物具有基本上相同熔点的晶体。就晶体结构而言,丙烯共聚物基本上是iPP,但结晶度较低。

[0066] Z-N型丙烯均聚物和共聚物由于其高熔点和高结晶度而未发现在粘合剂应用中使用。聚丙烯晶体的熔点通常在165°C-170°C左右。这意味着含有它们的热熔性粘合剂将保持固态,直到达到约170°C的聚丙烯熔点,此时热熔体开始熔化并变成液体。根据经验,热熔性粘合剂的施加温度必须比粘合剂的熔点或软化点高20°C-30°C。如果常规PP基粘合剂确实存在,则实际施加温度必须至少为200°C。在此温度下,热熔体可能会迅速降解,从而引起各种加工和性能问题。

[0067] 单位点催化剂体系(SSC)与常规Z-N催化剂至少有一个显著的不同之处。它们对于每个催化剂分子只有单一活性过渡金属位点,因此在这个金属位点的活性对于所有的催化剂分子都是相同的。目前已广泛用于工业规模的一种类型的SSC催化剂是由催化剂和助催化剂或活化剂组成的茂金属催化剂体系。所述催化剂是位于两个环状有机配体之间具有金属原子的过渡金属络合物;该配体是相同或不同的环戊二烯衍生物。助催化剂可以是能够通过将茂金属络合物转化为催化活性物质来活化茂金属催化剂的任何化合物,并且这样的化合物的实例是铝氧烷(alumoxane),优选平均低聚度为4至30的甲基铝氧烷。出于本发明的目的,可以使用其它中性或离子活化剂,包括但不限于各种有机硼化合物,例如四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸二甲苯基铵(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate)、或四(五氟苯基)硼酸三苯甲基盐(trityl tetrakis(pentafluorophenyl) borate)。另一类型的SSC催化剂是限定几何构型催化剂(constrained geometry catalyst,CGC)。

[0068] 如本文所用,CGC是指SSC催化剂体系的亚类,称为限定几何构型催化剂。与金属茂不同,限定几何构型催化剂(CG)的特征在于,只有一个环状配体与同一金属中心上的其他配体之一相连接,使得在 π -体系的质心和额外的配体之间在该金属处的角度小于在可比较的未桥连络合物中的角度。更具体地说,术语CGC用于脊状桥连(ansa-bridged)的环戊二烯基酰氨基络合物,尽管该定义远远超出了这类化合物的范围。因此,术语CGC广义地用于指与脊状桥连的环戊二烯基酰氨基配体体系可能等瓣的和/或等电子的或可能不等瓣的和/或不等电子的其他或多或少相关的配体体系。此外,该术语经常用于具有长脊状桥的相关

络合物，其不会诱发应变。

[0069] 像金属茂一样，合适的CGC可以是活化的甲基铝氧烷(MAO)、全氟化的硼烷和三苯甲基硼酸盐助催化剂。然而，基于CGC的催化体系显示出与可比较的茂金属基体系相比将更高的 α -烯烃掺入到更大的范围内。用于烯烃聚合的非金属茂基SSC，也称为后茂金属(post-metallocene)单位点催化剂也是已知的。典型的后茂金属催化剂具有庞大的中性 α -二亚胺配体特征。然而，这些后茂金属催化剂更常用于乙烯的聚合以生产塑性体和弹性体。它们很少用于诸如丙烯的 α -烯烃的聚合。用于烯烃聚合的单位点催化剂体系是本领域技术人员熟知的，并在两篇论文集中进行深入讨论：由Lisa S.Baugh和Jo Ann M.Canich编辑且CRC出版社出版(2008)的标题为Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts；以及由Walter Kaminsky编辑并由Springer Heidelberg出版(2013)的Polyolefins:50Years after Ziegler and Natta II:Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts。

[0070] 上面讨论的SSC催化剂体系的进步已经使生产具有各种链状微结构和特定立体化学的基于丙烯的聚合物和共聚物成为可行。根据催化剂和反应条件的选择，例如特定类型的丙烯聚合物和共聚物可以有目的地具有窄的分子量分布、统计学上无规的共聚单体并入、高比例的无规链序列和较短的可结晶全同立构或间同立构链序列。在宏观上，聚合物呈现出低熔点、低熔化焓、低结晶度和低密度，并且与常规聚丙烯相比，其行为与弹性体更接近。已经生产这种聚合物，其具有在1000g/mol至1,000,000g/mol范围内的各种重均分子量(M_w)，其熔点在20°C至150°C之间，远低于iPP的熔点170°C，具有在0J/g和100J/g之间的熔化焓并且具有在0.85g/cc和0.90g/cc之间的密度。其中一些聚合物非常适合热熔性粘合剂应用。

[0071] 本发明的组合物有利地包含本文用合适的单位点催化剂制备的半结晶LMW SSC-PP聚合物和基本上非晶态SSC-HMW PP聚合物的共混物。在本发明组合物中的LMW PP聚合物与HMW PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9，本发明组合物中聚合物共混物总量约为20重量%至约80重量%，优选约30重量%至约60重量%，最优选约30重量%至约50重量%。

[0072] 本发明的热熔性粘合剂组合物中的半结晶LMW SSC-PP聚合物(也称为PP-基聚合物)包含丙烯的均聚物或丙烯与选自由乙烯和具有4-8个碳链长的 α -烯烃组成的组的至少一个共聚单体的共聚物，其具有约70重量%至约99重量%、优选具有约80重量%至约98重量%、并且最优选约85重量%至约98重量%的丙烯。半结晶LMW SSC-PP聚合物的重均分子量为约10,000g/mol至约100,000g/mol，优选约10,000g/mol至约80,000g/mol，最优选约10,000g/mol至约60,000g/mol，通过使用DSC测得的熔点为约20°C至约150°C、优选约30°C至约110°C、最优选约40°C至约100°C，并且通过DSC测量的熔化焓为约30J/g至约100J/g、优选约35J/g至约80J/g、最优选约35J/g至约60J/g。这些熔化焓对应于结晶度，如对于100%结晶全同立构PP从使用190J/g的熔化焓计算的，结晶度为约18重量%至约重量53%、优选约18重量%至约42重量%、最优选约18重量%至约32重量%。此外，LMW SSC-PP聚合物在190°C具有优选约800mPa·s至约100,000mPa·s、最优选约1,000mPa·s至约20,000mPa·s的Brookfield粘度。在一些实施方式中，半结晶LMW SSC-PP聚合物的重均分子量为约10,000g/mol至约30,000g/mol，优选约12,000g/mol至约29,000g/mol，最优选约15,000g/mol至约27,500g/mol。

[0073] 在本发明的热熔性组合物中的基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物(也称为PP-基聚合物)是丙烯的均聚物或丙烯与选自由乙烯和具有4-8个碳链长的 α -烯烃组成的组的至少一个共聚单体的丙烯基共聚物,其具有约70重量%至约99重量%、优选具有约80重量%至约98重量%、最优选约80重量%至约90重量%的丙烯。HMW SSC-PP聚合物的重均分子量高于100,000g/mol,优选约100,000g/mol至约1,000,000g/mol,最优选约100,000g/mol至约600,000g/mol。此外, HMW SSC-PP聚合物主要是非晶态材料,其不具有DSC熔融峰或具有小的残余结晶度,呈现出约20°C至约120°C、优选约30°C至约100°C并且最优选约40°C至约80°C的DSC熔化峰,并且具有通过使用DSC测量的约0J/g至约30J/g、优选约5J/g至约25J/g、最优选约5J/g至约20J/g的熔化焓。这些熔化焓对应于结晶度,如对于100%结晶全同立构PP从使用190J/g的熔化焓计算的,结晶度为约0重量%至约18重量%,优选约2.6重量%至约15.8重量%,最优选约2.6重量%至约13.2重量%。HMW SSC-PP聚合物根据ASTM D1238在230°C/2.16Kg测试条件下具有约1g/10min至约200g/10min、优选约10g/10min至约60g/10min,最优选约20g/10min至约100g/10min的熔体流动速率(MFR)。优选地,该组合物不包含苯乙烯内容物。

[0074] 根据本发明的实施方式, HMW PP聚合物的分子量至少是LMW SSC-PP的分子量的两倍。优选地, HMW PP聚合物的分子量是LMW SSC-PP的分子量的至少三倍。更优选地, HMW PP聚合物的分子量是LMW SSC-PP的分子量的至少五倍。HMW PP聚合物的分子量可甚至是LMW SSC-PP的分子量的至少八倍或十倍。至于文中所公开的任何粘合剂,通过使用具有这种分子量偏移(offset)的两种聚合物成分,已经发现本发明的目的可以更容易地实现。

[0075] 在本发明的热熔性粘合剂中使用的相容性增粘树脂或增粘剂是延长粘合剂性能并提高特定粘合性的那些。如本文所用,术语“增粘树脂”包括:

[0076] (a) 通过ASTM方法E28-58T测定的环球法(Ring and Ball, R&B)软化点为10°C-150°C的脂族和脂环族石油烃树脂,所述脂环族石油烃树脂源自于主要由脂族和/或脂环族烯烃和二烯烃组成的单体的聚合;还包括氢化的脂族和脂环族石油烃树脂;基于这类C5烯烃部分的这种市售树脂的实例是由Eastman Chemicals出售的Piccotac 95增粘树脂和由ExxonMobil Chemical Company出售的Escorez 1310LC,基于环戊二烯的氢化脂环族石油烃树脂的实例是来自Exxonmobil的Escorez 5400和来自Resinall Corporation的Resinall R1095S;

[0077] (b) 芳族石油烃树脂及其氢化衍生物,氢化芳族烃树脂的实例是来自Arakawa Chemicals的Arkon P-115;

[0078] (c) 脂族/芳族石油衍生的烃树脂及其氢化衍生物;

[0079] (d) 芳族改性的脂环族树脂及其氢化衍生物;

[0080] (e) 软化点为约10°C至约140°C的多萜树脂,后者多萜树脂通常源自于萜烃(例如被称为蒎烯的单萜烯)在Friedel-Crafts催化剂存在下在适度低的温度下的聚合;还包括氢化多萜树脂;

[0081] (f) 天然萜烯的共聚物和三元共聚物,例如苯乙烯/萜烯, α -乙基苯乙烯/萜烯和乙烯基甲苯/萜烯;

[0082] (g) 天然松香和改性松香,例如脂松香、木松香、妥尔油松香、蒸馏松香、氢化松香、二聚松香和聚合松香;

[0083] (h) 天然松香和改性松香的甘油和季戊四醇酯,如,例如浅色木材(pale wood)松香的甘油酯、氢化松香的甘油酯、聚合松香的甘油酯、浅色木材松香的季戊四醇酯、氢化松香的季戊四醇酯、妥尔油松香的季戊四醇酯和酚改性的松香季戊四醇酯;和

[0084] (i) 酚改性的萜烯树脂,如,例如由在酸性介质中萜烯和酚缩合得到的树脂产物。

[0085] 一些制剂可能需要两种或更多种上述增粘树脂的混合物。尽管可使用约15重量%至约75重量%范围的增粘树脂,但优选的量为约30重量%至约60重量%。可用于本发明的增粘树脂可能包括极性增粘树脂。然而,考虑到许多极性树脂仅与聚烯烃部分相容的事实,所以可用的极性增粘树脂的选择是有限的。

[0086] 如上所述,可在本发明范围内使用的增粘树脂占组合物的约15重量%至约75重量%、优选约30重量%至约60重量%。优选地,增粘树脂可以选自市售可得的任何非极性类型。优选的树脂是脂族石油烃树脂,并且最优选的是非极性产品,例如软化点70°C以上的氢化双环戊二烯(HDCPD)或其芳香改性的衍生物。这种树脂的实例是ExxonMobil Chemical company出售的Escorez 5400和Escorez 5600。

[0087] 为了提供所需的粘度控制和赋予柔性,塑化剂可以以约1重量%至约35重量%、优选约2重量%至约20重量%的量存在于本发明的组合物中。合适的塑化剂可以选自包括通常的增塑油的组,如矿物油,但也可以是烯烃低聚物和低分子量聚合物,以及植物油和动物油及其衍生物。可以使用的石油衍生的油是相对高沸点的物质,其仅含有少量的芳族烃。就这一点而言,如通过芳族碳原子的部分所测量的,芳族烃应该优选小于油的30%,更优选小于油的15%。更优选地,油可以基本上是非芳族的。低聚物可以是平均分子量在约350g/mol和约10,000g/mol之间的聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯等。合适的植物油和动物油包括常用脂肪酸的甘油酯及其聚合产品。其他有用的塑化剂可以在常规的二苯甲酸酯、磷酸酯、邻苯二甲酸酯以及单醇或多元醇的酯类中找到。这种塑化剂的实例包括但不限于二丙二醇二苯甲酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯、聚乙二醇400-2-2-乙基己酸酯;邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯。在本发明中发现有用的塑化剂可以是任何数量的不同塑化剂,但是发明人已经发现平均分子量小于5,000g/mol的矿物油和液体聚丁烯是特别有利的。可以理解的是,通常使用塑化剂来降低整个粘合剂组合物的粘度,而不显著降低粘合剂的粘合强度和/或使用温度,以及延长开放时间并改善粘合剂的柔性。

[0088] 蜡可用于降低热熔性粘合剂组合物的熔体粘度。尽管在本发明的组合物中可以使用约0重量%至约20重量%的量,但如果使用的话,优选的量为约0.1重量%至约15重量%。在一个实施方式中,在粘合剂组合物中不包含蜡。这些蜡还可以影响粘合剂的固化时间和软化点。有用的蜡是:

[0089] 1. 低分子量,即数均分子量(Mn)等于500-6000g/mol的聚乙烯,其具有通过ASTM方法D-1321测定的约0.1至120的硬度值,具有从约65°C到140°C的ASTM软化点;

[0090] 2. 石油蜡,例如熔点为约50°C至80°C的石蜡和熔点为约55°C至100°C的微晶蜡,微晶蜡的熔点通过ASTM方法D127-60测定;

[0091] 3. 通过聚合一氧化碳和氢而制成的合成蜡,如费-托蜡(Fischer-Tropsch wax);和

[0092] 4. 聚烯烃蜡,如本文所用,术语“聚烯烃蜡”是指包括烯烃单体单元的那些聚合或

长链实体。这种类型的材料可以商品名称“Epolene”购自Westlake Chemical Corporation, Houston, TX; 以及以商品名称“A-C”购自Honeywell Corporation, Morristown, NJ。优选用于本发明组合物的材料的环球法软化点为约100°C至170°C。应该理解,这些蜡稀释剂中的每一种在室温下都是固体。

[0093] 其他物质,包括氢化的动物、鱼和植物的脂肪和油,诸如氢化的牛油、猪油、大豆油、棉籽油、蓖麻油、鲱鱼油、鳕鱼肝油等并且由于它们被氢化其在室温下是固态的,对于作为蜡稀释剂等同物起作用也是有用的。这些氢化材料在粘合剂工业中通常被称为“动物或植物蜡”。

[0094] 本发明可以包含约0.1重量%至约3重量%的量的稳定剂。优选地,将约0.2%至1%的稳定剂掺入组合物中。在本发明的热熔性粘合剂组合物中使用的稳定剂被引入以帮助保护上述聚合物,并由此保护总粘合剂体系免受热和氧化降解的影响,热和氧化降解通常在粘合剂的制造和应用期间以及最终产品正常暴露于周围环境时发生。适用的稳定剂是高分子量受阻酚和多功能酚,如含硫和含磷酚。受阻酚是本领域技术人员所熟知的,并且可以特征在于在其酚羟基附近还含有空间庞大的自由基的酚类化合物。特别地,叔丁基通常在苯环上在相对于酚羟基的至少一个邻位处进行取代。在羟基附近存在的这些空间庞大的取代自由基用于延缓其拉伸频率和相应的其反应性;这种空间位阻因此使酚类化合物具有稳定性能。代表性的受阻酚包括:

- [0095] 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯;
- [0096] 季戊四醇四-3(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯;
- [0097] 正十八烷基-3(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯;
- [0098] 4,4'-亚乙基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);
- [0099] 2,6-二-叔丁基苯酚;
- [0100] 6-(4-羟基苯氧基)-2,4-双(正辛硫基)-1,3,5-三嗪;
- [0101] 2,3,6-三(4-羟基-3,5-二-叔丁基-苯氧基)-1,3,5-三嗪;
- [0102] 二-正十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基磷酸酯;
- [0103] 2-(正辛硫基)乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯;和
- [0104] 山梨糖醇六-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯。

[0105] 这些稳定剂的性能可以通过与以下物质一起使用而进一步增强:(1)增效剂,如,例如硫代二丙酸酯和亚磷酸酯;和(2)螯合剂和金属钝化剂,例如乙烯二胺四羧酸、其盐和二水杨基丙烯二亚胺。

[0106] 应该理解的是,其他任选的添加剂可以被并入本发明的粘合剂组合物中以便改进特定的物理性能。这些可以包括,例如,材料诸如惰性着色剂例如二氧化钛、填料、荧光剂、UV吸收剂、表面活性剂、其他类型的聚合物等。典型的填料包括滑石、碳酸钙、粘土、二氧化硅、云母、硅灰石、长石、硅酸铝、氧化铝、水合氧化铝、玻璃微球、陶瓷微球、热塑性微球、重晶石和木粉。表面活性剂在一次性卫生非织造物中特别重要,因为它们可以明显地降低表面张力,例如应用于尿布芯的粘合剂的表面张力,从而允许芯对尿液的更快的运输和随后的吸收。

[0107] 本发明的热熔性组合物的进一步特征在于具有低粘度,如按照ASTM-D3236通过使用Brookfield粘度计在177°C测量的在500mPa • s至约35,000mPa • s范围内的低粘度,优选

约1,000mPa · s至约20,000mPa · s,最优选约2,000mPa · s至约15,000mPa · s。某些实施方式是基本上非晶态的,在跨越-60℃至160℃的温度范围的DSC曲线上不具有或具有很小的熔融峰。通过使用来自TA Instrument的DSC Model Q1000和稍后本文中描述的测试方法获得DSC曲线。其他实施方式是在相同温度范围内在DSC曲线上具有明显熔融峰的半结晶。此外,根据ASTM E-28测试方法,利用Herzog自动测试仪使用甘油作为介质,该组合物具有约60℃至约120℃、最优选约80℃至约110℃的R&B软化点,其中,按照ASTM D792-13在20℃密度为约0.85g/cc至约1.00g/cc。

[0108] 本发明的热熔性粘合剂组合物可以通过使用本领域已知的任何混合技术来配制。现有技术混合程序的代表性实例包括将除本发明中使用的聚合物之外的所有组分置于配备有转子的夹套式混合釜中,然后将混合物的温度升高至150℃至200℃的范围以熔化内容物。应该理解,在这个步骤中使用的精确温度将取决于特定成分的熔点。首先,将半结晶LMW PP聚合物,然后将基本上非晶态HMW PP聚合物依次在搅拌下引入釜中,并继续混合直至形成一致且均匀的混合物。在整个混合过程中,用惰性气体、如二氧化碳或氮气保护釜的内容物。在不违反本发明的精神的情况下,可以对本发明程序进行各种添加和变化以产生热熔性组合物,如,例如施加真空以便于去除夹带的空气。可用于配制本发明组合物的其它设备包括但不限于单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或挤出机械的其它变型、捏合机、强力混合机、RossTM混合机等。

[0109] 本发明的粘合剂组合物在多种应用中可用作通用热熔性粘合剂,如,例如在一次性非织造卫生制品、纸张加工、软包装、木材加工、纸箱和箱子密封、标签和其他组件应用中。特别优选的应用包括一次性非织造尿布和女性卫生巾构造、尿布和成人失禁内裤弹性连接、尿布和餐巾纸芯稳定、尿布背衬层压、工业过滤材料转换、手术衣和手术单组件等。

[0110] 然后可以使用各种施加技术将所得到的热熔性粘合剂施加到基材上。实例包括热熔性胶枪,热熔体槽模涂布,热熔体轮涂布,热熔体辊涂布,熔喷涂布,螺旋喷涂,被称为OmegaTM、SurewrapTM、V-slotTM和AllegroTM方法的接触或非接触式绞线涂布等。在优选的实施方式中,使用绞线涂布方法将热熔性粘合剂直接施加到弹性绞线上,所述绞线涂布方法是用于尿布和成人失禁物品制造中的弹性连接的优选技术。在一个实例中,本发明的热熔性组合物使用Allegro TM喷嘴涂布以在用于婴儿尿布、训练裤和成人失禁物品上的弹性裤腿、腿箍和腰带的弹性绞线上形成的连续粘合剂粘合线。本发明的目的不是提供对各种技术的全面描述,可以在文献中或在喷嘴制造商的网站www.nordson.com或www.itw.com上找到细节。

[0111] 在本发明的实施方式中,制备层压件的方法包括以下步骤:(1)将本发明的热熔性粘合剂组合物以熔化状态施加到主基材上;和(2)通过使次基材与粘合剂组合物接触而将次基材配合到主基材上。主基材可以是尿布的弹性部分,例如用作尿布的腿箍的一部分的弹性绞线。这种弹性绞线(或带)及其作为尿布的腿箍的一部分的应用在美国专利No. 5,190,606中示出,该专利在此通过引用并入文中。次基材可以包括诸如纺粘/熔喷/纺粘(SMS)非织造织物或聚乙烯薄膜的非织造材料或薄膜,并且该方法可以包括围绕弹性绞线折叠次基材。以这种方式,只有次基材可以充当包封腿箍的一条或多条绞线的基材。在一个替代实施方式中,使用第三基材,并且次基材和第三基材可以在弹性绞线的相对两侧上与该弹性绞线配合。在这样的实施方式中,次基材可以是聚乙烯薄膜且第三基材可以是非织

造材料的薄膜,反之亦然。而且,由结合至非织造织物的聚烯烃薄膜组成的复合尿布背层也可用作上述次和第三基材。

[0112] 在本发明的替代实施方式中,使用热熔体施加的直接接触方法,例如狭缝或V形狭缝施加头,将粘合剂施加到主基材上。可替选地,可以使用热熔体的非接触方法,如喷涂器,将粘合剂施加到主基材上。施加熔化状态的粘合剂的主基材可以是弹性绞线或非织造织物。在其中主基材是弹性绞线的实施方式中,次基材可以是缠绕在弹性绞线周围的非织造织物,或者可替选地次基材在两层非织造物之间可以是弹性的。在这样的实施方式中,通过该方法制造的层压件可用作一次性物品(如尿布)中的弹性腿箍、直立腿箍或弹性侧片。在这样的实施方式中,可以使用诸如非织造织物的第三基材。这样的第三基材也可以具有在其上通过直接或非接触方法施加的粘合剂。这样的实施方式的层压件可以用作一次性物品上的弹性侧片或伸展耳。

[0113] 在主基材是弹性绞线的其他实施方式中,次基材可以是聚乙烯薄膜,并且诸如非织造织物的第三基材可以粘附到该薄膜。在主基材是非织造织物的实施方式中,次基材可以是弹性膜。如下面的实施例所示,本发明的组合物在应用于弹性绞线时在模拟工业性能要求的蠕变试验中给出了优异的结果。

[0114] 本发明的方面

[0115] 方面1.一种热熔性粘合剂组合物,包含:

[0116] (a) 含有至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP共聚物的聚合物共混物;所述LMW SSC-PP聚合物和所述HMW SSC-PP共聚物均为用SSC催化剂制备的均聚聚丙烯或丙烯与 α -烯烃共聚单体的共聚物;在所述共混物中所述LMW SSC-PP聚合物与所述HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9,并且在本发明的组合物中所述聚合物共混物的总量为约20重量%至约80重量%;所述LMW SSC-PP具有在23°C约0.86g/cc至约0.90g/cc的密度,约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量,约20°C至约140°C的熔点,约30J/g至约100J/g的熔化焓,约18%至约50%的结晶度,等于或大于80g/10min的熔体流动速率和在190°C优选范围为约800mPa·s至约100,000mPa·s的Brookfield粘度;以及所述HMW PP聚合物具有在23°C约0.85g/cc至约0.88g/cc的密度,大于100,000g/mol的重均分子量,无熔点或约20°C至约120°C的残余熔点,约0J/g至约30J/g的熔化焓,约0%至约18%的结晶度,和等于或小于200g/10min的熔体流动速率(FMR);

[0117] (b) 含量为约15重量%至约75重量%的相容性增粘剂;

[0118] (c) 约1重量%至约35重量%的塑化剂;

[0119] (d) 约0.1重量%至约3重量%的稳定剂或抗氧化剂;

[0120] (e) 任选地,约0重量%至约20重量%的蜡。

[0121] 方面2.方面1所述的组合物,其中,所述半结晶LMW SSC-PP聚合物是丙烯的均聚物。

[0122] 方面3.方面1所述的组合物,其中,所述半结晶LMW SSC-PP聚合物是丙烯和至少一种 α -烯烃共聚单体的共聚物,所述 α -烯烃共聚单体具有下面的分子结构:

[0123] R-CH=CH₂

[0124] 其中,R是氢H、或者具有4至8个碳原子的烷基或芳基。

[0125] 方面4.方面3所述的组合物,其中,所述 α -烯烃共聚单体是乙烯、或者1-丁烯或者

1-己烯。

[0126] 方面5.方面1-4中任一项所述的组合物,其中,所述基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物是丙烯的均聚物。

[0127] 方面6.方面1-4中任一项所述的组合物,其中,所述基本上非晶态HMW SSC-PP是丙烯和至少一种 α -烯烃共聚单体的共聚物,所述 α -烯烃共聚单体具有下面的分子结构:

[0128] R-CH=CH₂

[0129] 其中,R是氢H、或者具有4至8个碳原子的烷基或芳基。

[0130] 方面7.方面6所述的组合物,其中,所述 α -烯烃共聚单体是乙烯、1-丁烯或者1-己烯。

[0131] 方面8.方面1-7中任一项所述的组合物,其中,所述增粘剂选自由以下组成的组:脂族和脂环族烃树脂及其氢化衍生物、氢化芳族烃树脂、芳族改性的脂族或脂环族树脂及其氢化衍生物、多萜和苯乙烯化多萜树脂。

[0132] 方面9.方面8所述的组合物,其中,所述增粘剂是C-5脂族烃树脂、氢化C-5树脂、氢化C-9树脂和氢化DCPD树脂。

[0133] 方面10.方面8所述的组合物,其中,所述增粘剂是芳族改性的C-5树脂、芳族改性的氢化DCPD树脂。

[0134] 方面11.方面1-10中任一项所述的组合物,其中,所述塑化剂选自由矿物油和液体聚丁烯组成的组。

[0135] 方面12.方面11所述的组合物,其中,所述矿物油具有小于30%的芳族碳原子。

[0136] 方面13.方面1-12中任一项所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含含量达20重量%的蜡。

[0137] 方面14.方面13所述的组合物,其中,所述蜡选自由以下组成的组:石油蜡、低分子量聚乙烯和聚丙烯、合成蜡和聚烯烃蜡。

[0138] 方面15.方面14所述的组合物,其中,所述蜡是数均分子量为约400g/mol至6,000g/mol的低分子量聚乙烯。

[0139] 方面16.方面1-15中任一项所述的组合物,其中,所述抗氧化剂是受阻酚化合物。

[0140] 方面17.方面1-16中任一项所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含含量达60重量%的填料。

[0141] 方面18.方面17所述的组合物,其中,所述填料选自由以下组成的组:滑石、碳酸钙、粘土、二氧化硅、云母、硅灰石、长石、硅酸铝、氧化铝、水合氧化铝、玻璃微球、陶瓷微球、热塑性微球、重晶石和木粉。

[0142] 方面19.方面1-18中任一项所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含着色剂。

[0143] 方面20.方面1-19中任一项所述的组合物,其中,所述粘合剂组合物还包含另一种聚合物。

[0144] 方面21.一种热熔性粘合剂组合物,包含:

[0145] (a)含有至少一种半结晶LMW SSC-PP聚合物和至少一种基本上非晶态HMW SSC-PP共聚物的聚合物共混物;所述LMW SSC-PP聚合物和所述HMW SSC-PP共聚物均为用SSC催化剂制备的均聚聚丙烯或丙烯与 α -烯烃共聚单体的共聚物;在所述共混物中所述LMW SSC-PP

聚合物与所述HMW SSC-PP聚合物的重量比范围为9:1至1:9，并且在本发明的组合物中所述聚合物共混物的总量为约20重量%至约80重量%；所述LMW SSC-PP聚合物具有约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量，约18%至约50%的结晶度，和在190°C优选范围为约800mPa·s至约100,000mPa·s的Brookfield粘度，以及所述HMW PP聚合物具有大于100,000g/mol的重均分子量，以及约0%至约18%的结晶度；其中所述HMW PP聚合物的分子量是所述LMW SSC-PP的分子量的至少两倍；

[0146] (b) 含量为约15重量%至约75重量%的相容性增粘剂；

[0147] (c) 约1重量%至约35重量%的塑化剂；

[0148] (d) 约0.1重量%至约3重量%的稳定剂或抗氧化剂；

[0149] (e) 任选地，约0重量%至约20重量%的蜡。

[0150] 方面22. 方面1-21中任一项所述的组合物，其中，所述HMW PP聚合物的分子量是所述LMW SSC-PP的分子量的至少两倍、优选至少三倍、更优选至少五倍。

[0151] 方面23. 方面1-22中任一项所述的组合物，其中，所述半结晶LMW SSC-PP聚合物以5重量%至50重量%的量存在，以及所述基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物以10%至30%的量存在。

[0152] 方面24. 方面1-23中任一项所述的组合物，其中，所述基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物以20%至50%的量存在。

[0153] 方面25. 一种制造层压件的方法，包含以下步骤：

[0154] 将方面1-24中任一项所述的热熔性粘合剂组合物以熔化状态施加到主基材上；和

[0155] 通过使次基材与所述粘合剂组合物接触而将所述次基材配合到所述主基材上。

[0156] 方面26. 方面25所述的方法，其中，使用热熔体施加的直接接触方法将所述粘合剂施加到所述主基材上。

[0157] 方面27. 方面25所述的方法，其中，使用热熔体的非接触方法将所述粘合剂施加到所述主基材上。

[0158] 方面28. 方面25-27中任一项所述的方法，其中，所述主基材是弹性绞线。

[0159] 方面29. 方面25-28中任一项所述的方法，其中，所述主基材是非织造织物。

[0160] 方面30. 方面25-28中任一项所述的方法，其中，所述次基材是缠绕在弹性绞线周围的非织造织物。

[0161] 方面31. 方面25-28中任一项所述的方法，其中，所述次基材是聚乙烯薄膜以及第三基材是非织造织物。

[0162] 方面32. 方面25-27和29中任一项所述的方法，其中，所述次基材是弹性薄膜。

[0163] 方面33. 一种通过方面25-32中任一项所述的方法制造的层压件。

[0164] 方面34. 方面33所述的层压件，用作一次性物品中的弹性腿箍、直立腿箍或弹性侧片。

[0165] 方面35. 方面34所述的层压件，用作弹性腿箍。

[0166] 方面36. 方面34所述的层压件，用作一次性物品上的弹性侧片或伸展耳。

实施例

[0168] 根据ASTM D-3236方法在163°C (325°F) 测试Brookfield粘度。

[0169] 根据ASTM E-28方法，使用自动Herzog装置在甘油中测定环球法软化点。

[0170] 固体密度根据ASTM D792-13在23°C测量。

[0171] 差示扫描量热法(DSC)测试在来自TA Instrument的DSC Model Q1000上用加热-淬火-加热程序进行。优选地,将约10mg大小的样品密封在铝DSC样品盘中。将盘放在仪器样品室中,以20°C/min的加热速率从环境温度加热到200°C,然后将样品从该温度迅速淬火至-110°C。然后以20°C/min的加热速率将温度增加至200°C,并收集数据。使用安装在Model Q 1000DSC中的应用软件包,根据DSC曲线上的熔融峰面积计算以焦耳每克(J/g)测量的熔化焓(ΔH)。出于本发明的目的,将熔点定义为对应于熔融峰最大值的温度,即熔融峰的最高点。

[0172] 使用定制的涂布机/层压机制备用于蠕变试验的试样,该涂布机/层压机配备有NordsonTM Zero-Cavity热熔体涂布模块,该涂布模块设计用于容纳SurewrapTM、AllegroTM和狭缝模尖端。对于本发明,使用AllegroTM尖端将本发明组合物直接施加到具有680分特(dtex)细度(fitness)的InvestaTM弹性绞线上。该尖端具有能够同时涂布三根弹性绞线的三个独立的相距5毫米的粘合剂喷嘴或孔。

[0173] 如本文所用,分特(缩写为dtex)是指每10,000米纤维长度的克数质量。它是纺织工业中纤维细度的一种度量。

[0174] 按照改进的ASTM D6463程序,在37.8°C(100°F)的恒温箱(incubator oven)中测量剪切粘附性(shear adhesion)测试。具体地说,所使用的测试试样通过在一对相同的SMS非织造织物之间使用本发明的热熔性粘合剂的层压件来制备,该制备在下文实施例1-5中充分公开。在横向方向上将层压件切成1英寸宽条带以形成测试试样。在测试之前,将试样在周围环境中调节大约12-24小时以确保数据的重现性和准确性。以分钟报道的三次重复的平均剪切粘附性值被定义为剪切强度。

[0175] 如在实施例1-5中所述,用层压试样进行抗蠕变性测试。层压试样包括弹性绞线和非弹性基材。约350毫米的层压试样段被完全拉伸并牢固地附接到一块刚性苯乙烯玻璃(Polyglass)板上。标记300mm的长度,并在标记处切割该弹性绞线,而非弹性基材以拉伸构型保持。然后将试样放入37.8°C(100°F)的鼓风烘箱(air-circulating oven)中。在这些条件下,伸展中的弹性绞线可以缩回到一定的距离。四小时后测量弹性绞线两端之间的距离。最终长度与初始长度的比值(定义为蠕变保持率并以百分数(%)表示)是粘合剂保持弹性绞线的能力的量度。

[0176] 从Exxonmobil Chemical Company, Houston, TX获得的Vistamaxx 6202是基本上非晶态HMW SSC-PP共聚物,其含有约15重量%的乙烯共聚单体并具有约144,700g/mol的重均分子量(Mw)、约101°C的DSC熔点、约11.4J/g的DSC熔化焓、按照ASTM D1505在23°C约0.863g/cc的密度、以及根据ASTM D1238在230°C/2.16kg测试条件下的约9.1g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0177] 从Exxonmobil Chemical Company, Houston, TX获得的Vistamaxx 6502是基本上非晶态HMW SSC-PP共聚物,其含有约13重量%的乙烯共聚单体并具有约119,000g/mol的重均分子量(Mw)、约64°C的DSC熔点、约9J/g的DSC熔化焓、按照ASTM D1505在23°C约0.865g/cc的密度、以及根据ASTM D1238在230°C/2.16kg测试条件下的约48g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0178] 也从Exxonmobil Chemical Company获得的Vistamaxx 8880是半结晶LMW SSC-PP

共聚物,其由约5.2重量%的乙烯共聚单体组成,并具有约27,000g/mol的重均分子量(Mw)、约96℃的DSC熔点、约38J/g的DSC熔化焓、按照ASTM D1505在20℃约0.880g/cc的密度、以及根据ASTM D3236在190℃约1,200mPa·s的Brookfield粘度。

[0179] 购自Clariant, Holden, MA的Licocene 1602是基本上非晶态LMW SSC-PP共聚物,其由约10重量%的乙烯共聚单体组成,并具有约20,900g/mol的重均分子量(Mw)、66℃的DSC熔点、20.2J/g的DSC熔化焓、按照supplies ISO 1183测试方法在23℃约0.870g/cc的密度、以及根据DIN 53019测试方法在170℃的约5,000-7,000mPa·s的Brookfield粘度。

[0180] 从Total Petrochemicals USA, Inc, Houston, TX获得的聚丙烯LX5 02-15是半结晶HMW SSC-PP共聚物,其含有约2重量%的乙烯共聚单体且具有约150,000g/mol的重均分子量(Mw)、119℃的DSC熔点、约60J/g的DSC熔化焓、按照ASTM D1505在23℃约0.895g/cc的密度、以及根据ASTM D1238在230℃/2.16kg测试条件下的约12g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0181] 从ExxonMobil购买的Escorez 5415是一种颜色极浅的氢化脂环族烃增粘剂,其R&B软化点约为115℃。

[0182] Resinall R1095S是R&B软化点为约100℃的氢化脂环族烃树脂。它从位于塞文市,NC的Resinall Corporation获得。

[0183] Arkon P-125是一种氢化C9烃树脂,其R&B软化点约为125℃。它购自伊Arakawa (USA) Inc,芝加哥, IL。

[0184] Nyflex 222B是购自Nynas USA Inc.,休斯顿, TX的一种矿物油塑化剂。

[0185] AC-596P是一种马来酸酐改性PE蜡,其具有在190℃约为150mPa·s的粘度、0.93g/cc的密度和141℃的滴点。其由Honeywell Corporation,莫里斯敦,NJ获得。

[0186] Clopay DH284 PE是购自Clopay Plastic Product Co., Inc., Mason, Ohio的20克每平方米(gms)基重的LDPE薄膜。

[0187] SQN SB 15gsm是购自First Quality Nonwovens Inc., McElhattan, PA的纺粘非织造织物。

[0188] Kaydol油是购自Sonneborn Inc., Parsippany, NJ的白色矿物油。

[0189] Eastotack H100L是购自Eastman Chemical Company, Kingsport, TN的部分氢化的C5树脂,其具有约100℃的R&B软化点。

[0190] Irganox 1010是购自BASF Corporation, Florham, NJ的受阻酚抗氧化剂。

[0191] 下面通过实施例进一步说明本发明。

[0192] 实施例1-5

[0193] 在表1中以重量百分数示出的实施例1-5的热熔性粘合剂用本文上述成分和混合程序制备。制备每个总计2500克,且在氮气氛下于177℃在实验室类型的混合器中进行混合,所述实验室类型的混合器由马达驱动的螺旋桨、加热套、温度控制单元和约1加仑大小的容器组成。除了SSC-PP聚合物以外,将根据表中所示比例计算的适量的各组分加入到容器中。然后升高容器的温度以熔化内容物。在容器中的成分完全融化后,马达开启以开始搅拌。接下来引入半结晶LMW SSC-PP聚合物组分,然后是基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物。继续混合,直到聚合物完全溶解并形成均匀的混合物。粘合剂实施例1-5呈现出高的凝聚强度、优异的抗蠕变性、具有适合在各种基材上加工和施加的粘度,并且特别用于需要高蠕变

保持率和高剪切的非织造卫生制品中的许多应用,其包括但不限于弹性连接、着陆区(landing zone)连接、拉伸片连接、紧固件连接等。

[0194] 表1.实施例1-5

	EX- 1	EX - 2	EX - 3	EX - 4	EX - 5
Kaydol 油	5.00	10.00			
Nyflex 222B			8.24	12.82	6.50
Eastotack H100L	54.50	50.00			
Resinall R1095S			50.78	51.68	58.00
Vistamaxx 8880	25.00	24.50	25.00	15.28	20.00

[0195]

	Vistamaxx 6202	15.00	15.00			
	Vistamaxx 6502			15.48	19.72	15.00
	Irganox 1010	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
[0196]	粘度 (mPa·s), 在 162.8°C	10,720	13,750	4880	6600	4900
	R&B 软化点 (°C)	94	93	89	86	88
	密度(g/cc)	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95
	熔化焓(J/g)	1.9	0.4	无	0.5	0.6
	在 35mg/s/m 的蠕 变保持率(%)	94	80	94	91	95
	在 50gsm 下的剪切 (min)	>1440	>1440	>1440	>1440	>1440

[0197] 根据本文上述测试方法,在实施例1-5中进行Brookfield粘度、R&B软化点、密度、熔点、熔化焓、剪切粘附性和蠕变保持率试验。室温粘性由粘合剂对人体手指的粘性来判断。用于蠕变保持试验的试样通过在定制的热熔体涂布机上使用Allegro™单绞线涂布技术制备,该涂布机配备有装配有Allegro™喷嘴的Nordson Zero Cavity™涂布模块。拉伸至300%伸长率的三根弹性绞线(Investa680)分别各自在约148°C至约163°C的涂布温度涂布。在这些涂布试验中,弹性绞线相对于喷嘴引导件的进入角(即垂直于施加器轴线的线与在喷嘴和最靠近入口侧喷嘴的引导件或辊之间延伸的弹性绞线之间的角度)保持在2°至5°之间。施加器相对于出口绞线平面的角度大约为87°(注意,上述参数使用由喷嘴制造商在“Universal Allegro Elastic Coating Nozzle Customer Product Manual, Part1120705_01”2/15发布的惯例中描述)。另外,由与施加器的轴线垂直的线与在喷嘴和最靠近出口侧喷嘴的引导件或辊之间延伸的弹性绞线限定的角度大约为3°。因此,施加器处于垂直对齐的其标准位置中。粘合剂以约300米/分钟线速度、35毫克/绞线/米(mg/s/m)附加物(add-on)、0.25秒开放时间和夹辊处40psi压缩进行施加。然后将涂布的绞线层压在

聚乙烯膜(Clopay DH284 PE)和聚丙烯纺粘非织造织物(SQN SB 15)之间以形成弹性层压件。

[0198] 在配有1英寸狭缝模头喷嘴的Model LH-1台式涂布机上制备用于剪切粘附性测试的试样。将粘合剂以300°F、每平方米50克(gsm)的附加物涂布到第一SMS非织造网上。然后以0.25秒的开放时间将涂布的第一SMS网层压到相同的第二SMS网上，使得所得到的层压件在每侧具有1英寸粘合宽度和1英寸非粘合宽度。在进行剪切试验之前，层压件在环境条件下调节12-24小时。

[0199] 比较实施例6-9

[0200] 通过使用与上文所述相同的程序，利用与表2中列出的组分类似地制备比较实施例6-9。与实施例1-5不同的是，实施例6-9含有单一的SSC-PP聚合物或含有两种基本上非晶态LMW SSC-PP聚合物的共混物(与实施例1-5的基本上非晶态HMW SSC-PP聚合物相反)。EX-6使用基本上非晶态但其残余熔化焓约为20g/J的LMW SSC-PP聚合物Licocene 1602。EX-7以由半结晶LMW SSC-PP聚合物Vistamaxx 8880和基本上非晶态LMW SSC-PP Licocene 1602组成的聚合物共混物配制而成。EX-8仅含有Vistamaxx 8880，和EX-9仅含有Vistamaxx 6502。通过使用与实施例1-5中所述的相同的测试方法获得粘度、软化点、密度、熔点、熔化焓和蠕变保持率。显然，实施例6-9呈现出如在EX-6和EX-7中示出的差的蠕变保持率，或如EX-8中所示的分层，或者粘度太高不能被涂布(实施例9)。它们缺乏实施例1-5的均衡的特性。

[0201] 表2.比较实施例6-9

[0202]		重量%			
		EX - 6	EX - 7	EX - 8	EX - 9
	Nyflex 222B	5.00	5.00	5.00	10.00

[0203]	Resinall R1095S	55.42	55.42	55.42	50.42
	Licocene 1602	39.08	20.72		
	Vistamaxx 8880		18.36	39.08	
	Vistamaxx 6502				39.08
	Irganox 1010	0.50	0.50	0.50	0.50
	总计	100.00	100.00	100.00	100.00
	粘度 (mPa·s), 在 162.8°C	1,340	875	540	54,400
	R&B (°C) 软化点	68	83	89	85
	密度 (g/cc)	0.95	0.95	0.96	0.95
	在 35mg/s/m 的蠕变 (%)	37	50	分层	高粘度

[0204] 实施例-10

[0205] 实实施例10中的粘合剂通过使用与上述相同的程序和包括以下的成分制备,该成分包括45.0重量%的Vistamaxx 8880、10.0重量%的Vistamaxx 6502、5.0重量%的Nyflex 222B矿物油、29.5重量%的Escorez 5400增粘剂和0.5重量%的抗氧化剂。粘合剂样品具有在177°C (350°F) 3,310mPa · s的Brookfield粘度和108°C的软化点。它的特点是粘度低,因此低施加温度、以及对涂漆/印刷或涂布纸板具有优异的室温和低温结合强度,并且特别用于箱子和纸箱密封应用。通过使用4英寸×1英寸印刷的纸板条带作为基材来制备用于结合强度测试的试样。将实施例10的粘合剂使用手持式Mini-Squirt™胶枪以直径约3毫米的珠的形式施加在第一基材条带的印刷面上,立即使第二基材条带接触并挤压第一基材条带。在环境条件下调节约4小时后通过手工剥离进行室温结合强度测试。低温结合强度测试在冷冻机中在约-25°C进行。对每个温度进行三次重复测试,所有试样在室温和低温下均呈现出纤维撕裂结合强度。

[0206] 比较实施例11和12

[0207] 测试了由具有半结晶HMW SSC-PP与基本上非晶态LMW SSC-PP组合的聚合物共混物组成的两个对比实施例。这种共混物与本专利申请的组合物相反,其中HMW SSC-PP基本上是非晶态的,而LMW SSC-PP聚合物是半结晶。

[0208] 在下面的表3中示出数据和结果。使用先前未鉴别的以下材料:

[0209] 从Dow Chemical Company, Midland, MI获得的Versify3000是半结晶HMW SSC-PP共聚物, 其含有约5重量%的乙烯共聚单体并具有约115°C的DSC熔点、约59J/g的DSC熔化焓、按照ASTM D1505在23°C约0.8888g/cc的密度、227,000的重均分子量、以及根据ASTM D1238在230°C/2.16kg测试条件下的约8g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0210] Surorez 210是R&B软化点约110°C的氢化脂环族烃树脂。它购自Kolon USA Inc., Atlanta, GA。

[0211] 从Exxonmobil Chemical Company获得的Vistamaxx EXP 150是基本上非晶态LMW SSC-PP共聚物, 其包括约13重量%的乙烯, 并具有约39,200g/mol的重均分子量(Mw)、约101°C的DSC熔点、约16J/g的DSC熔化焓、按照ASTM D1505在20°C约0.870g/cc的密度、以及按照Exxonmobil在190°C约为8000mPa • s的Brookfield粘度。

[0212] 表3

	Comp-10	Comp-11
Kaydol 油	15.00	
Nyflex 222B		8.00
Eastotack H100L	50.00	
Surorez 210		54.50
Versify 3000		12.00
LX02-15	10.00	
Vistamaxx EXP 150	24.50	25.00

[0213]

Irganox 1010	0.50	0.50
总计	100	100
Vis (cPs) 162.8°C	7,610	16300
SP (°C)	116	111
蠕变, 初始	71	76

[0214]

[0215] 这些比较实施例提供的蠕变评分显著比本发明的组合物差。

[0216] 实施例13-16

[0217] 制备具有22重量%至28重量%的基本上非晶态HMW SSC-PP共聚物Vistamaxx

6502的另外实施例。配方和性能列于下表中。所有实施例都示出了刚好在可接受的加工范围内的粘度,以及蠕变保持率超过97%的优异的蠕变性能。

[0218] 表4

	按重量计成分 %			
	EX-13	EX-14	EX-15	EX-16
Nyplast 222B	8.0	5.0	8.0	10.0
Resinall R1095S	53.5	53.5		
Escorez 5415			51.5	54.5
Vistamaxx 8880	16.0	16.0	15.0	7.0
Vistamaxx 6502	22.0	25.0	25.0	28.0
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5
总计	100.0	100.0	100.0	100.0
粘度 (mPa·s), 在 162.8°C	10750	18700	15620	25600

[0219]

R&B 软化点 (°C)	88	88	87	87
密度(g/cc)	0.95	0.95	0.95	0.95
熔化焓 (J/g)	无	无	无	无
在 35mg/s/m 的蠕变保持率 (%)	97	98	98	97

[0221] 实施例17

[0222] 按照下述步骤还测试实施例1-5和13-16的热稳定性。将150克的样品转移到8盎司的玻璃罐中。然后用去除纸内衬的盖子盖上该罐。然后将该罐放入177°C的鼓风烘箱中。然后以24小时的时间间隔取样并在162.8°C测量粘度。同时,样品的视觉外观也被检查并记录焦炭、凝胶、结皮和相分离的形成或不具有焦炭、凝胶、结皮和相分离。下表列出了在96小时的粘度和检查结果:

[0223] 表5

[0224]

	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4	EX-5
炭化	无	无	无	无	无
胶化	无	无	无	无	无
结皮	无	无	无	无	无
相分离	无	无	无	无	无
粘度 (mPa·s), 在 162.8°C, 24 小时	10,720	13,750	4880	6600	4900
48 小时	10,630	12,560	4820	6560	4950
72 小时	10,690	12,410	4830	6570	4870
96 小时	10,490	12,200	4800	6540	4790

[0225]

	EX-13	EX-14	EX-15	EX-16
炭化	无	无	无	无
胶化	无	无	无	无
结皮	无	无	无	无
相分离	无	无	无	无

[0226]

粘度 (cPs) /162.8 °C, 24 小时	10,580	18,470	15,160	24,950
48 小时	10,870	18,000	15,250	24,300
72 小时	10,300	17,600	14,720	23,450
96 小时	10,150	17,390	14,420	23,090

[0227] 可以看出,本发明的组合物是热稳定的。本发明的样品都没有在96小时内粘度下降超过10%。此外,本发明的样品都没有显示出任何炭化、胶化、结皮和相分离的迹象。

[0228] 在提供数值范围的情况下,应理解,在该范围的上限和下限之间的每个中间值以

及中间值的任何组合或子组合、以及该陈述范围中的任何其他陈述值或中间值被包括在所述值的范围内。此外，本发明包括该组分的第一范围的下限和第二范围的上限之间的范围。

[0229] 除非另有定义，否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。出于所有目的，本文中特别提及的所有出版物和专利通过引用整体并入，包括描述和公开可能与本发明结合使用的出版物中报道的化学品、仪器、统计分析和方法学。本说明书中引用的所有参考文献都被认为是本领域技术水平的指示。本文中任何内容都不应被解释为承认本发明不具有早于在先发明所公开的内容的资格。

[0230] 尽管在此参照某些具体实施方式进行了说明和描述，但本发明并不旨在限于所示的细节。相反，可以在权利要求书的等同内容的范围内并且在不脱离本发明的精神的情况下对细节进行各种修改。