

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/00

C09J123/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193837.7

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1132847C

[22] 申请日 1997.3.14 [21] 申请号 97193837.7

[30] 优先权

[32] 1996.3.14 [33] US [31] 08/615,750

[32] 1996.3.15 [33] US [31] 08/616,406

[86] 国际申请 PCT/US97/04161 1997.3.14

[87] 国际公布 WO97/33921 英 1997.9.18

[85] 进入国家阶段日期 1998.10.15

[71] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

共同专利权人 H·B·富勒许可和金融公司

[72] 发明人 E·R·西蒙斯 W·L·邦尼勒

D·B·马尔科姆

K·C·科纳特森 T·F·考夫曼

M·S·科罗 M·S·奇尔

D·R·帕利克 J·D·艾伦

D·R·斯拜司 S·雅尔瓦克

M·F·芬雷森 C·L·里奇

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 4 页 说明书 67 页

[54] 发明名称 含烯烃聚合物的粘合剂

[57] 摘要

公开了粘合剂及其制备方法，该粘合剂含有至少一种第一种均匀的乙烯/α-烯烃共聚物和任选的至少一种增粘剂和任选的至少一种增塑剂。所要求的粘合剂适用于各种用途的各种粘合剂例如用于制作胶带、透明办公胶带、标签、移画印花、绷带、装饰以及保护片(例如保护衬和袖衬)、地砖、卫生巾/失禁设备放置带、阳光调节膜、汽车窗垫圈连接、包装、装订、无纺制品结构物和绝缘粘合。

1. 一种热熔融粘合剂，它含有：

(a) 5-95wt%至少一种共聚物，它为一种均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物，其特征是密度为 0.850-0.885 克 / 厘米³，所述的共聚物的 Mw/Mn 为

5 1.5-2.5；

(b) 0-95wt%至少一种增粘剂；

(c) 0 至 90wt%至少一种增塑剂；以及

(d) 0-90wt%至少一种蜡；

其中，组分(b)、(c)和(d)的总和占所述粘合剂组合物的 5-95wt%。

10 2. 一种热熔融粘合剂，它含有：

(a) 5-95wt%至少一种共聚物，它为一种均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物，其特征是 Mw 小于 20000，所述的共聚物的 Mw/Mn 为 1.5-2.5；

(b) 0-95wt%至少一种增粘剂；

(c) 0 至 90wt%至少一种增塑剂，以及

(d) 0-90wt%至少一种蜡；

其中，组分(b)、(c)和(d)的总和占所述粘合剂组合物的 5-95wt%。

3. 一种热熔融粘合剂，它含有：

(a) 一种乙烯和按质量天平测定的乙烯和共聚单体的总重计大于 30wt% 的 C₃-C₂₀ α -烯烃共聚单体的均匀共聚物，所述的共聚物的 Mw 为 2000

20 至 100000，所述的共聚物的 Mw/Mn 为 1.5-2.5；

(b) 最多 95wt%的增粘剂。

4. 一种热熔融粘合剂，它含有：

(a) 30-97wt%至少一种第一种聚合物，它为乙烯和至少一种 C₃-C₂₀ α -烯烃的共聚物，所述的至少一种第一种聚合物的特征是：

25 (i) 密度为 0.850 至 0.885 克 / 厘米³，

(iii) 用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量小于 20000；

(b) 3-70wt%至少一种第二种聚合物，它为乙烯均聚物或乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α -烯烃的共聚物，至少一种第二种聚合物的特点是：

(i) 密度为 0.910 至 0.970 克 / 厘米³；

30 (ii) 用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量小于 6000；以及

(c) 0-70wt%一种或多种增粘剂。

其中组分 (a)、(b) 和 (c) 的用量之和为 100wt%，且所述的共聚物的 Mw/Mn 为 1.5-2.5。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中所述的粘合剂的特点是，25℃下的储能模量小于 1MPa，玻璃化温度为 -65 至 30℃。

6. 根据权利要求 5 的粘合剂，其中所述的粘合剂的玻璃化温度为 0 至 30℃。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中至少一种 C₃-C₂₀ α-烯烃选自丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。
10

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中至少一种共聚物的密度为至少 0.870 克 / 厘米³。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中至少一种共聚物的熔体指数为 0.05 至 30 克 / 10 分。

15 10. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中一种或多种增粘剂的用量大于 5wt%，增粘剂的软化点从室温下是可流动的至 130℃。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中一种或多种增塑剂的用量小于 30 重量%，它为

(a) 邻苯二甲酸酯、天然油、烷属油、环烷属油、芳族油或

20 (b) 环己烷二甲醇二苯甲酸酯化合物，或

(c) (a) 和 (b) 的混合物。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中至少一种均匀的乙烯 / α-烯烃共聚物的特征是，组分布宽度指数 CDB1 小于 50%。

13. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中还含有第二种均匀的
25 乙烯 / α-烯烃共聚物，其中：

(a) 第一种和第二种共聚物的数均分子量相差至少 5000，或

(b) 第一种共聚物的熔体指数小于 30 克 / 10 分，而第二种共聚物的熔体
指指数大于 100 克 / 10 分，或

(c) 第一种和第二种共聚物的密度相差至少 0.005 克 / 厘米³。

30 14. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中还含有第二种均匀的
乙烯 / α-烯烃共聚物，其中第一种共聚物的熔体指数小于 100 克 / 10

分，而第二种共聚物的熔体指数大于 500 克 / 10 分。

15. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中粘合剂还含有改性组分或填充组分，它们选自蜡、苯乙烯嵌段共聚物、聚酰胺、乙烯的共聚物或离子键聚合物及其混合物。

5 16. 根据权利要求 22 的粘合剂，其中改性组分或填充组分选自乙烯 / 丙烯酸共聚物、乙烯 / 丙烯酸甲酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸异丁酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物及其混合物。

10 17. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中还含有大于 70wt% 均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物，所述共聚物的特点是，密度为 0.850-0.965 克 / 厘米³。

18. 根据权利要求 26 的粘合剂，其中共聚物的密度小于 0.860 克 / 厘米³，熔体指数 I_2 小于 30 克 / 10 分。

15 19. 一种含有胶带或标牌的制品，胶带或标牌有用上述权利要求的粘合剂组合物涂布的背层。

20. 一种有权利要求 1-4 中任一项的热熔融粘合剂组合物粘合的体液不可渗透阻挡层的无纺制品。

21. 根据权利要求 20 的无纺制品，其中粘合剂含有单一的均匀乙烯 / α -烯烃共聚物，其密度为 0.865-0.890 克 / 厘米³，熔体指数 I_2 为 30 克 / 10 分或更小。

22. 根据权利要求 20 的无纺制品，其中

- (a) 一种或多种数量为 20-60wt% 的增粘剂，以及
- (b) 一种或多种数量小于 30wt% 的增塑剂。

23. 根据权利要求 21 中任一项的无纺制品，其中增塑剂为环己烷二甲醇二苯甲酸酯化合物。

24. 根据权利要求 21 中任一项的无纺制品，其中还含有第二种均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物，其中第一种共聚物的密度小于 0.875 克 / 厘米³，而第二种共聚物的密度为 0.890 克 / 厘米³ 或更大，第一种和第二种共聚物的熔体指数大于 1000 克 / 10 分。

30 25. 根据权利要求 24 的无纺制品，其中用喷涂或挤涂来涂布粘合剂。

26. 一种制备权利要求 1-4 中任一项的粘合剂的聚合方法，其中所述

的粘合剂包括或进一步包括第二种聚合物，所述的方法包括以下步骤：

(a) 在溶液聚合条件下，在可限形状催化剂组合物存在下，在至少一个反应器中，通过乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α - 烯烃接触进行反应，生成第一种聚合物的溶液，它是乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α - 烯烃的共聚物，所述的至

5 少一种第一种聚合物的特征是：

(i) 密度为 0.850-0.920 克 / 厘米³，

(iii) 用凝胶渗透色谱测定的数均分子量为 5000-80000；以及

(iv) 分子量分布 M_w / M_n 为 1.5-2.5；

(b) 在溶液聚合条件下，在可限形状催化剂组合物或多相催化剂组合物存在下，在至少另一个反应器中，通过乙烯和任选的至少一种第二种 C₃-C₂₀ α - 烯烃接触进行反应，生成至少一种第二种聚合物的溶液，它为乙烯均聚物或乙烯与至少一种第二种 C₃-C₂₀ α - 烯烃的共聚物，所述的至少一种第二种聚合物的特点为：

(i) 密度为 0.910-0.970 克 / 厘米³，

15 (ii) 用凝胶渗透色谱测定的数均分子量小于 6000，以及

(iii) 分子量分布 M_w / M_n 为 1.5-2.5；

(c) 将第一反应器的溶液与第二反应器的溶液合并，制成共混物溶液；

(d) 从步骤(c)的共混物溶液中除去溶剂，并回收共混物；以及

20 (e) 任选将增粘剂加到步骤(a)的反应器中，步骤(b)的反应器中或步骤(b)反应后的任何一点。

27. 一种用权利要求 1-19 中任一项的热熔融粘合剂粘合的外壳、纸板盒或盘。

28. 根据权利要求 27 的外壳、纸板盒或盘，其中粘合剂组合物中至少一种均匀的乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数为 500 克 / 10 分或更小。

25 29. 一本用权利要求 1-19 中任一项的粘合剂的膜沿一边缘粘合由许多分开的片重叠形成的书坯。

含烯烃聚合物的粘合剂

本发明涉及热熔融粘合剂，它们含有至少一种均匀线型的或基本上线型的乙
5 烯与至少一种特定的 α -烯烃的共聚物，其进一步的特征是，每种所述的共聚物的
多分散性小于约2.5，以及本发明涉及由这些热熔融粘合剂制成的制品。这样的热
熔融粘合剂适用于各种用途，它们包括但不限于装订、壳体和纸板盒密封、包装、
胶粘剂、现场发泡衬垫，特别是标签和标牌粘合剂用压敏粘合剂、码堆用粘合剂、
表皮固定用粘合剂、定位用粘合剂、尿布胶带以及无纺制品组装用结构粘合剂等。
10

过去，粘合剂基于以下五类聚合物中一类：聚乙烯；乙烯醋酸乙烯酯共聚物；
天然橡胶或嵌段共聚物弹性体(例如苯乙烯—异戊二烯—苯乙烯嵌段共聚物、苯乙
烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯—丁二烯无规共聚物)；丙烯酸类树脂(例如
丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物)以及无定形聚烯烃
等，无定形C3和更高碳 α -烯烃的聚合物，例如无规聚丙烯、丙烯和更高碳 α -烯
15 烃的共聚物和聚丁烯。

线型低密度聚乙烯和低密度聚丙烯已在各种热熔融粘合剂中，特别是在用于
壳体和纸板盒密封的热熔融粘合剂中用作基础聚合物，其中在冷却和固化时，生
成的粘合剂是相对不粘的。聚乙烯蜡也用于配制热熔融粘合剂。线型低密度聚乙
烯和低密度聚丙烯作为粘合剂的基础原料因其结晶性质方面的缺点而受到损失，
20 它们常常很刚挺且低温性能差。除了低温性能差外，聚乙烯壳体和纸板盒密封用
粘合剂的热粘性有限，使得剥离粘合力破坏温度低。此外，聚乙烯特别是由于保
油能力差，在配制压敏粘合剂方面用作基础聚合物的实用性有限。

基于乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的体系是受限制的，因为需选择较高的醋酸
乙烯酯含量，虽然在这种情况下结晶度下降、弹性性能增加以及与配方组分的相
容性下降。因此，EVA通常用于非压敏粘合剂应用场合。
25

嵌段共聚物弹性体提供了粘性、抗剥离性和抗蠕变性的极好平衡。这样的弹性体可用于溶剂基粘合剂、水质粘合剂和热熔融粘合剂。但是，基于这样的弹性体的粘合剂体系是有缺点的，因为在嵌段共聚物主链中的不饱和中心使粘合剂易于受到氧和紫外线作用降解。

对氧和紫外线稳定的丙烯酸酯类树脂体系在粘性、抗剥离性和抗蠕变性的平衡方面不及嵌段共聚物弹性体。此外，这样的体系通常仅以溶剂基体系和水质体系提供，由于上述原因，使得它们有另外的缺点。

无定形聚烯烃已用于各种粘合剂体系，与嵌段共聚物弹性体体系相比，至少部分地对氧和紫外线有改进的稳定性。由于过去无定形聚烯烃作为反应副产物提供，所以它们在品级、组成和粘度方面是不一致的，从而使各种性质的平衡差。特别是，聚1-丁烯在涂布到基材上后有缓慢晶化的倾向，从而使粘性显著丧失。当加入油来提高粘性时，油倾向于从粘合剂迁移到背层或基材上。由于支链分布不均匀和分子量分布宽，含有不足40%(重量)无定形聚烯烃的粘合剂常常内聚力弱，拉伸强度低和剥离后在基材表面上留下残留物。为了弥补固有的内聚强度差的缺点，基于无定形聚烯烃的粘合物常常有高浓度的无定形聚烯烃，从而使得有相对高的粘度。这样的高粘度使基于无定形聚烯烃的粘合剂不适用于在小于约325° F(167 °C)的典型涂布温度下的喷涂设备。由于共聚单体支链的无规链长和分布引起不能控制的二次晶化，无定形聚合物的另一缺点是有不可预测的老化特性。

现已介绍了使用单中心催化剂或金属茂催化剂制备的均匀线型的或基本上线型的乙烯聚合物。均匀的乙烯聚合物的特征是，有窄的分子量分布以及均匀的短支链分布。在基本上线型的乙烯聚合物的情况下，这样的均匀乙烯聚合物的另一特征是有长支链。基本上线型的乙烯聚合物可由道化学公司以AffinityTM聚烯烃塑性体商业提供，它们用该公司的InsiteTM技术生产。均匀的线型乙烯聚合物由埃克森化学公司以商品名Exact[®]塑性体提供。

Tse等(US5530054)对一种主要由以下组分组成的热熔融粘合剂组合物提出专利要求：(a)30-70%(重量)共聚物，它为乙烯与约6至约30%(重

量) C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物, 它在含有金属茂和铝氧烷的催化剂组合物存在下生产的, 其 M_w 为约 20000 至约 100000; 以及(b) 烃类增粘剂, 它选自所列举的。其例子是, 组合物含有 45% (重量) 比重为 0.898 克 / 厘米³ 或 0.901 克 / 厘米³ 的乙烯 / T 烯-1 共聚物。

Tse 等(US5548014)对一种含有乙烯 / α -烯烃共聚物的共混物的热熔融粘合剂组合物提出专利要求, 其中第一种共聚物的 M_w 为约 20000 至约 39000, 而第二种共聚物的 M_w 为约 40000 至约 100000。列举的每种热熔融粘合剂含有共聚物的共混物, 含有 45% (重量) 共聚物, 其中至少一种共聚物的多分散性大于 2.5。此外, 列举的最低密度的共聚物的比重为 0.894 克 / 厘米³。

但是, Tse 在开发粘合到聚烯烃表面的热熔融粘合剂用粘合模型的应用, 粘

合杂志, 第 48 卷, 第 1-4 期, 第 149-167 页(1995)中提出, 与基

于乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物的热熔融粘合剂相比, 基于均匀的线型乙烯 / α -烯烃共聚物的热熔融粘合剂有更高的粘度和更差的拉伸强度, 但对聚烯烃表面有更好的粘合强度、更高的破裂应变和更低的屈服应力。

Lakshmanan 等(US5397843)提出含有这样一种混合物的共混聚合物组合物, 这种混合物为乙烯和 α -烯烃的共聚物与无定形聚丙烯和 / 或无定形聚烯烃或它们的混合物的混合物。对含有 20-97.5% 常规聚烯烃的热熔融粘合剂提出专利要求。在 Lakshmanan 中列出的例子提出有至少 42.5% (重量) 高浓度共混聚合物的组合物, 它们常常因上述常规聚烯烃的缺点而受损失。列举的单一乙烯和 α -烯烃共聚物为联合碳化物公司的“Flexomer9042”, 其 1-丁烯含量为 15% (重量), 熔体指数为 5.0 克 / 10 分钟, 结晶度为 26%, 密度为 0.900 克 / 厘米³。据认为, 在实施例中所述的联合碳化物公司的“Flexomer”聚烯烃的多分散性大于 2.5。

在工业中, 基于均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物的热熔融粘合剂是很有好处的, 它们有优于以前所达到的各种性质的平衡。

因此, 本发明涉及一种热熔融粘合剂, 它含有:

- (a) 5-95wt%至少一种共聚物, 它为一种均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物, 其特征在于密度为 0.850-0.885 克 / 厘米³, 所述的共聚物的多分散指数小于 2.5;
- (b) 0-95wt%至少一种增粘剂;
- (c) 0 至 90wt%至少一种增塑剂; 以及
- (d) 0-90wt%至少一种蜡;

其中, 组分(b)、(c)和(d)的总和占所述粘合剂组合物的 5-95wt%。

本发明还涉及一种热熔融粘合剂, 它含有:

- (a) 5-95wt%至少一种共聚物, 它为一种均匀的乙烯 / α -烯烃共聚物, 其特征是重均分子量(M_w) 小于 20000, 所述的共聚物的多分散指数小于 2.5;
- (b) 0-95wt%至少一种增粘剂;
- (c) 0 至 90wt%至少一种增塑剂, 以及
- (d) 0-90wt%至少一种蜡;

其中, 组分(b)、(c)和(d)的总和占所述粘合剂组合物的 5-95wt%。

本发明进一步涉及一种热熔融粘合剂, 它含有:

- (a) 一种乙烯和按质量天平测定的乙烯和共聚单体的总重计大于 30wt% 的 C_3-C_{20} α -烯烃共聚单体的均匀共聚物, 所述的共聚物的重均分子量(M_w) 为 2000 至 100000, 所述的共聚物的多分散指数小于 2.5;
- (b) 最多 95wt%的增粘剂。

本发明进一步涉及一种热熔融粘合剂, 它含有:

- (a) 30-97wt%至少一种第一种聚合物, 它为乙烯和至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物, 所述的至少一种第一种聚合物的特征是:
 - (i) 密度为 0.850 至 0.885 克 / 厘米³,
 - (ii) 用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量小于 20000;
- (b) 至少 3wt%的至少一种第二种聚合物, 它为乙烯均聚物或乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物, 至少一种第二种聚合物的特点是:
 - (i) 密度为 0.910 至 0.970 克 / 厘米³;
 - (ii) 用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量小于 6000; 以及
 - (c) 0-70wt%一种或多种增粘剂。

其中组分(a)、(b)和(c)的用量之和为100wt%，且所述的多分散指数小于2.5。

在一优选的实施方案中，本发明的粘合剂组合物为压敏粘合剂，其特征为在25°C下的储能模量(G')小于 1×10^7 达因/厘米²(1MPa)以及玻璃化温度Tg)为-65至30°C、更优选0至20°C、最优选10至20°C。

任选的是，本发明的粘合剂组合物还可含有另外的聚合物，选自相容的弹性体，例如热塑性嵌段共聚物、聚酰胺；无定形或结晶聚烯烃，例如聚丙烯、聚丁烯或聚乙烯，其中Mw大于约3000；乙烯与至少一种选自至多C₄饱和羧酸的乙烯基酯、C₃-C₅不饱和一元或二元羧酸的乙烯基酯或其盐或酯的乙烯基酯的共聚单体的共聚物或离子键聚合物；以及它们的混合物。

在一实施方案中，本发明提供这样的热熔融粘合剂，它们含有均匀的乙烯聚合物以及重均分子量(Mw)大于约3000的低密度聚乙烯或不均分支的线型低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)或聚酰胺。

任选的是，用于本发明热熔融粘合剂的至少一种乙烯/α-烯烃共聚物可与至少一种其密度、共聚单体类型、数均分子量中至少一种物理性质与之不同的第二种均匀线型的或基本上线型的共聚物一起提供。共聚物可按重量比0.05:20至20:0.05共混。

在一优选的实施方案中，第一种密度小于0.870克/厘米³的均匀乙烯/α-烯烃共聚物与第二种密度大于0.900克/厘米³的均匀乙烯/α-烯烃共聚物一起提供。

本发明还提供一种聚合方法，该方法包括：

- (a) 在溶液聚合条件下，在单中心催化剂组合物存在下，在至少一个反应中，通过乙烯与至少一种选自1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-庚烯和1-辛烯的α-烯烃接触来进行反应，生成第一种聚合物的溶液，它是乙烯和至少一种C₃-C₂₀α-烯烃的共聚物，所述的至少一种第一种聚合物特征是：
 - (i) 密度为0.850-0.920克/厘米³；
 - (ii) 用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量为5000-80000；
 - (iii) 分子量分布(Mw/Mn)为1.5-2.5；

(b) 在溶液聚合条件下，在单中心催化剂组合物或多相催化剂组合物存在下，在至少另一个反应器中，通过乙烯和任选的至少一种 C₃-C₂₀ α-烯烃接触来进行反应，生成至少一种第二种聚合物的溶液，它是乙烯均聚物或乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α-烯的共聚物，所述的至少一种第二聚合物的特征是：

- (i) 密度为 0.910-0.970 克 / 厘米³，
- (ii) 用凝胶渗透色谱测定的数均分子量小于 6000，
- (iii) 分子量分布 (M_w / M_n) 为 1.5-2.5；
- (c) 将第一反应器的溶液与第二反应器的溶液合并，制成共混物溶液；
- (d) 从步骤(c)的共混物溶液中除去溶剂，并回收共混物；以及
- (e) 任选地将增粘剂送入步骤(a)的反应器、步骤(b)的反应器或步骤(b)反应后的任一点。

通常，本发明的粘合剂组合物有改进的性质，包括极好的粘度和颜色稳定性，特别是在升温下的粘度和颜色稳定性；高的内聚强度和极好的保油能力，能使用相对低浓度均匀线型的或基本上线型的共聚物；与各种其他聚合物、增粘剂和增塑剂，特别是蜡的相容性；以及对聚烯烃基材，例

如聚烯烃为基础的容器和薄膜的改进粘合性。本发明的粘合剂组合物据估计也是可再浆化的，并可在低涂层重量下使用，因为它有低的密度，以及能耐紫外线辐射引起的降解。

本发明的粘合剂适用于各种制品，例如胶带、标牌、一次性用品，包括一次性尿布和女用卫生巾，以及用于装订、包装和用于医用胶带和设备的表皮固定粘合剂。对各种膜例如低密度聚乙烯(LDPE)膜、高密度聚乙烯(HDPE)膜、收缩包装膜和特别是由均匀的乙烯聚合物制得的膜的改进粘合性与良好的喷涂性质相结合，使本发明的粘合剂组合物特别适用于无纺工业，用于制造一次性尿布、女用卫生巾以及外科用帘。

在另一优选的实施方案中，还发现均匀的乙烯聚合物适合单独用于或其他成分例如增粘剂和蜡一起用于共挤塑涂层或热塑性包装膜，它们是可熔融的并可与粘合剂组合物共混的，例如用作杂物袋。当粘合剂组合物、共挤塑涂层和/或热塑性包装膜的聚合物具有相同的聚合物化学，以保证相互的相容性时，这种情况是特别有利的。

在以下详细描述中，更加全面地描述这些实施方案和其他一些实施方案。

本发明的粘合剂含有至少一种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物，它是乙烯与至少一种C₃-C₂₀ α -烯烃的共聚物。在这里使用的术语“共聚物”指二元共聚物、三元共聚物或更高的共聚物。也就是说，至少一种另外的共聚单体与乙烯聚合制成这种共聚物。

均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物是均匀线型的或基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物。所谓术语“均匀的”是指任何共聚单体都无规分布在一定的共聚物分子内，并且在该共聚物中基本上所有的共聚物分子都有相同的乙烯/共聚单体比。随着密度下降和/或数均分子量下降，均匀线型的和基本上线型的乙烯聚合物的熔融峰(如用示差扫描量热法得到的)将变宽。但是，与不均匀的聚合物不同，当均匀的聚合物的熔融峰大于115℃(密度大于0.940克/厘米³的聚合物就是这样)时，它另外没有明显的低温熔融峰。

此外，聚合物的均匀性可用 SCBDI(短链分支分布指数)或 CDBI(组分分布宽度指数)来描述，后者规定为共聚单体含量在50%中值总摩尔共

聚单体含量内的聚合物分子的重量百分数。聚合物的 SCBDI 很容易由本专业已知的技术得到的数据来计算，例如升温洗提部分技术(这里缩写为“TREF”），它例如在 Wild 等，聚合物科学杂志，聚合物物理出版，第 20 卷，第 441 页（1982）、在 US4798081(Hazlitt 等)或在 US5089321(Chum 等)中描述。对于用于本发明的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物，SCBDI 或 CDBI 优选大于 50%、更优选大于 70%，SCBDI's 或 CDBI 大于 90% 是很容易达到的。

适用于本发明的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物的特征是，有窄的分子量分布(M_w/M_n)。对于适用于本发明粘合剂的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物， M_w/M_n 为 1.5-2.5、优选 1.8-2.2、最优选约 2.0。

基本上线型的乙烯共聚物为有长链分支的均匀共聚物。由于这样的长链分支的存在，基本上线型的乙烯共聚物的另一特征是，熔体流动比(I_{10}/I_2)的变化与多分散性指数，例如分子量分布 M_w/M_n 无关。这一特性使基本上线型的乙烯聚合物与具有高度加工性一致，尽管有窄的分子量分布。

应当指出，适用于本发明的基本上线型的共聚物与高压法制备的低密度聚乙烯不同。一方面，虽然低密度聚乙烯为密度 0.900-0.935 克/厘米³ 的乙烯均聚物，但适用于本发明的均匀线型和基本线型的共聚物要求有共聚单体存在，以便使密度降到 0.900-0.935 克/厘米³。

基本上线型的乙烯共聚物的长链分支与共聚物主链有相同的共聚单体分布，直到可有共聚物主链的长度大致相同的长度。当基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物用于本发明的实施时，这样的共聚物的特征是，共聚物主链每 1000 个碳被 0.01-3 个长链分支取代。

测定长链分支存在数量的定性方法和定量方法在本专业中是已知的。

对于测定长链分支存在的定性方法，例如可参见 US5272236 和 5278272。正如这里所述，气体挤压流变计(GER)可用来测定流变加工指数(PI)、在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率以及在全部熔体破裂开始时的临界剪切速率，它们反过来又表明长链分支是否存在，正如下述。

用于测定流变加工指数(PI)、在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率

以及在全部熔体破裂开始时的临界剪切速率的气体挤压流变仪在以下文献中描述： M. Shida, R.N. Shroff 和 L. V. Cancio, 聚合物工程科学, 第 17 卷, 第 11 期, 第 770 页(1977)和 John Dealy 的“熔融塑料用流变仪”, Van Nostrand Reinhold co. 出版(1982), 第 97-99 页。 GER 实验在以下条件下进行: 温度 190 °C、氮气压 250-5500psig (1.72-37.9MPa), 直径 0.0754 毫米, 模头长径比 20 : 1, 流入角 180°。

对于基本上线型的乙烯共聚物, PI 为在表观剪切应力为 2.15×10^6 达因/厘米²(0.215MPa)下, 用 GER 测量的材料的表观粘度(以千泊表示)。适用于本发明的基本上线型的乙烯共聚物的 PI 在 0.01-50 千泊范围内、优选 15 千泊或更小。基本上线型的乙烯共聚物的 PI 小于或等于有相同共聚单体和有这样的 I₂、Mw/Mn 和密度(其中每一个在基本上线型的乙烯共聚物的 10% 内)的线型乙烯共聚物(或齐格勒聚合的聚合物或均匀的线型乙烯共聚物)的 PI 的 70%。

表观剪切应力与表观剪切速率作图可用来确定熔体破裂现象以及定量乙烯聚合物的临界剪切速率和临界剪切应力。根据 Ramamurthy 的意见(流变杂志, 30(2), 1986, 第 337-357 页), 超过某一临界流速, 观测的挤出物不规整性可大致分成两个主要类型: 表面熔体破裂和全部熔体破裂。

表面熔体破裂在表观稳流条件下出现, 详细地范围从镜膜光泽丧失到更严重的“鲨皮”形式。在这里, 正如用上述挤压流变仪测定的, 表面熔体破裂开始的特征是挤出物的光泽开始丧失, 此时挤出物的表面粗糙度仅可放大 40 倍才能检测出。对于基本上线型的乙烯共聚物来说, 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比有相同共聚单体和有这样的 I₂、Mw/Mn 和密度(在基本上线型的乙烯聚合物的 10% 内)的线型乙烯聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大至少 50%。

全部熔体破裂在不稳定的挤出流条件下出现, 范围从有规变形(出现交替的粗糙和光滑、螺旋形等)到无规变形。基本上线型的乙烯共聚物, 特别是密度大于 0.910 克/厘米³的基本上线型的乙烯共聚物开始全部熔体破裂时的临界剪切应力大于 4×10^6 达因/厘米²(0.4MPa)。

长链分支的存在还可用道流变指数(DRI)定性地确定，它表示聚合物“由于长链分支产生的标准松弛时间”(见 S. Lai 和 G. W. Knight, ANTEC '93 Proceedings, INSITE™ 技术聚烯烃(SLEP)——在乙烯/α-烯烃共聚物的结构/流变性关系中新的规则, New. Orleans, La., 1993 年 5 月。DRI 值的范围从 0(对于没有任何可测出的长链分支的聚合物, 例如三井石油化工公司提供的 Tafmer™ 产品和埃克森化学公司提供的 Exact™ 产品)到 15, 该数值与熔体指数无关。通常, 对于低压到中压的乙烯聚合物来说, 特别是在较低的密度下, DRI 提供了熔体弹性和高剪切流动性相对于同样与熔体流动比的改进关系。基本上线型的乙烯共聚物的 DRI 优选至少 0.1、更优选至少 0.5、最优选至少 0.8。

DRI 可由以下方程式计算:

$$DRI = (3.652879 * \tau_0^{1.00649} / \eta_0 - 1) / 10$$

式中, τ_0 为共聚物的特征松弛时间, η_0 为共聚物的零剪切粘度。 τ_0 和 η_0 都为 Cross 方程式的“最佳配合”值, 例如

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + (\gamma * \tau_0)^{1-n})$$

式中, n 为材料的幂律指数, η 和 γ 分别为测量的粘度和剪切速率。在 160 °C 下用流变力学波谱仪(RMS-800), 在动态扫描方式下从 0.1-100 弧度/秒以及在挤出压力 1000-5000Psi (6.89-34.5MPa) 下(对应于剪切应力 0.086-0.43MPa), 使用直径 0.0754 毫米、长径比 20 : 1 的气体挤压流变仪(GER), 在 190 °C 下得到粘度和剪切速率数据的基线测定值。具体的材料测定可在 140-190 °C 进行, 因为需要适应熔体指数变化。

对于测定长链分支存在的定量方法, 例如可参见 US5272236 和 5278272; Randall(大分子化学物理评述, C29(2&3), 第 285-297 页), 它讨论了用 ¹³C 核磁共振谱测量长链分支, Zimm, G.H. 和 Stockmayer, W.H., 化学物理杂志, 17, 1301(1949); Rudin, A., 聚合物表征的现代方法, John Wiley & Sons 出版, 纽约(1991), 第 103-112 页, 它讨论了使用凝胶渗透色谱与低角度激光散射检测器结合(GPC-LALLS)以及凝胶渗透色谱与差示粘度检测器结合(GPC-DV)。

A. Willem deGroot 和 P. Steve Chum(两者都是道化学公司的)1994

年 10 月 4 日在 St. Louis, Missouri 举行的分析化学和光谱协会联盟 (FACSS) 的会议上发表了数据, 说明 GPC-DV 在定量基本上线型的乙烯聚合物中长链分支存在方面是有用的技术。特别是, deGroot 和 Chum 发现, 在基本上线型的乙烯聚合物中长链分支的存在与用 ^{13}C NMR 测量的长链分支的含量可很好地关联。

此外, deGroot 和 Chum 发现, 辛烯的存在不改变聚乙烯样在熔液中的流体力学体积, 因此可用辛烯在样品中已知的摩尔百分数解释归因于辛烯短链分支的分子量增加。通过将贡献重叠合到归因于 1-辛烯短链分支的分子量增加上, deGroot 和 Chum 表明 GPC-DV 可用于定量在基本上线型的乙烯 / 辛烯共聚物中长链分支的含量。

deGroot 和 Chum 还指出, $\log(I_2)$, 熔体指数) 与 $\log(\text{GPC 重均分子量})$ (用 GPC-DV 测定的) 作图说明, 基本上线型的乙烯聚合物的长链分支物种(但不是长链分支程度)与高度分支的高压低密度聚乙烯 (LDPE) 的是可比的, 而与用齐格勒型催化剂生产的不均匀分支的乙烯聚合物(例如线型低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯)以及均匀的线型乙烯聚合物(例如由三井石化公司提供的 TafmerTM 产品和由埃克森化学公司提供的 ExactTM 产品)有明显的不同。

在粘合剂配方所需性能的基础上选自乙烯 / α -烯烃共聚物的分子量。但是通常, 乙烯 / α -烯烃共聚物的数均分子量优选为至少 3000、更优选至少 5000。通常, 乙烯 / α -烯烃共聚物的数均分子量优选不大于 100000、更优选不大于 60000, 甚至更优选小于 40000。

当乙烯 / α -烯烃共聚物有超低分子量, 例如数均分子量小于 11000 时, 乙烯 / α -烯烃共聚物有低的聚合物粘度和配方粘度, 但其特征是, 峰值晶化温度大于有相同密度的相应较高分子量材料的峰值晶化温度。在压敏粘合剂应用中, 峰值晶化温度的提高表现为耐热性提高。下面将更全部地描述超低分子量乙烯 / α -烯烃共聚物。

同样在粘合剂配方所需性能的基础上来选择乙烯 / α -烯烃共聚物的密度。但是通常, 乙烯 / α -烯烃共聚物的密度为至少 0.850 克 / 厘米³、优选至少 0.860、更优选至少 0.870 克 / 厘米³。通常, 乙烯 / α -烯烃共聚物的密度不大于 0.965 克 / 厘米³、优选不大于 0.900 克 /

厘米³、更优选不大于 0.890 克 / 厘米³、甚至更优选不大于 0.880 克 / 厘米³，最优选不大于 0.875 克 / 厘米³。

在本发明的粘合剂中，乙烯 / α - 烯烃共聚物的数量大于 5、优选大于 10% (重量)。在本发明的粘合剂中，乙烯 / α - 烯烃共聚物的数量通常不大于 95、优选不大于 80、更优选不大于 70% (重量)。

粘合剂可含有单一的均匀乙烯 / α - 烯烃共聚物。在这样的实施方案

中，均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物的密度优选为0.865-0.885克/厘米³。当希望制备有最低浓度均匀线型的或基本上线型的共聚物的粘合剂配方时，例如含有小于30、优选小于25%(重量)均匀乙烯/ α -烯烃共聚物的粘合剂配方时，均匀线型的或基本上线型的共聚物的熔体指数(190℃下的I₂)优选为50或更小、更优选30或更小、最优选小于10克/10分钟。据认为，含有低到5%(重量)的、熔体指数小于0.5克/10分钟的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物的粘合剂可产生有利的性能。

在压敏粘合剂的情况下，优选的粘合剂含有5-45、优选10-30、更优选15-25%(重量)单一的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物。对于其他应用来说，例如包装应用，均匀线型的或基本上线型的共聚物的浓度优选大于30%(重量)，而熔体指数为500克/10分钟或更小。

在另一实施方案中，第一种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物可与第二种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物共混，其中第一种和第二种共聚物的数均分子量相差至少5000、优选至少10000、更优选至少20000。在这一实施方案中，较低分子量组分与较高分子量组分的组合常常得到中等储能模量(25℃下)和改进的探针粘性。

此外，第一种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物可与第二种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物共混，其中第一种共聚物和第二种共聚物的密度相差至少0.005克/厘米³、优选至少0.01克/厘米³。在这种实施方案中，特别是在压敏粘合剂的情况下，当密度差增加，较高密度的共聚物的相对比例通常下降，因为高的结晶度可使储能模量(25℃下)和探针粘性下降到使它们不适用作压敏粘合剂的程度。

在一优选的实施方案中，粘合剂含有两种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物的共混物，其中第一种共聚物的密度为0.870克/厘米³或更小，而第二种共聚物的密度大于0.900克/厘米³。当需要高的内聚强度时，第一种和第二种均匀线型的或基本上线型的共聚物优选都有相对低的熔体指数，例如I₂小于30克/10分钟。相反，对于较低粘度的粘合剂组合物来说，特别是可在325°F(163℃)以下喷涂的那些粘合剂组合物来说，第二种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物比第一种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物有较大的密度，而

优选熔体指数大 125、更优选大 500、最优选大 1000 克/10 分钟。

可用制备均匀的短链分支分布的聚合法(例如 Elston 在 US3645992 中描述的)来制备均匀分支的线型乙烯/ α -烯烃共聚物。在这一聚合法中, Elston 使用可溶性钒催化剂体系来制备这样的聚合物。但是, 其他公司例如三井石油化工公司和埃克森化学公司使用所谓的单中心催化剂体系来制备有均匀线型结构的聚合物。US4937299(Ewen 等)和 US5218071(Tsutsui 等)公开了含铪催化剂体系用于制备均匀的线型乙烯聚合物。均匀的线型乙烯/ α -烯烃共聚物现在由三井石油化工公司以商品名“Tafmer”提供和埃克森化学公司以商品名“Exact”提供。

基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物由道化学公司以 AffinityTM 聚烯烃塑性体和 EngageTM 聚烯烃弹性体提供。基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物可按 US5272236 和 5278272 中描述的技术来制备。

超低分子量聚合物可按这里的实施例和下述的步骤来制备。

第一种聚合物可能宜用可限形状金属络合物来制备, 例如在美国专利申请书 No. 545403(1990 年 7 月 3 日提交)(EP-A-416815); 美国专利申请书 No.702475 (1991 年 5 月 20 日提交)(EP-A-514828) 以及 US-A-5470993、5374696、5231106、5055438、5057475、5096867、5064802 和 5132380 中公开的。在 1991 年 6 月 24 日提交的美国专利申请书 No. 720041 (EP-A-514828) 中, 公开了上述可限形状催化剂的某些硼烷衍生物, 并对制备方法进行了描述并提出专利要求。在 US-A-5453410 中, 已公开阳离子型可限形状催化剂与铝氧烷的组合作为适合的烯烃聚合催化剂。

在以下的参考文献中, 就不同的金属络合物公开了适合的活化共催化剂和活化技术: EP-A-277003、US-A-5153157、US-A-5064802、EP-A-468651(相当于美国专利申请书 No.07/547718)、EP-A-520732(相当于美国专利申请书 No.07/876268)、WO95/00683(相当于美国专利申请书 No.08/82201)和 EP-A-520732(相当于美国专利申请书 No.07/884966, 1992 年 5 月 1 日提交)。

特别适用于制备基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物的催化剂例如包括

在下列实施例中公开的催化剂，如用三(五氟苯基)硼烷和三异丁基铝改性的甲基铝氧烷共催化剂活化的。

金属络合物：使用的活化共催化剂的摩尔比为 1 : 1000 至 2 : 1、更优选 1 : 5 至 1.5 : 1、最优选 1 : 2 至 1 : 1。在优选的情况下，其中金属络合物用三(五氟苯基)硼烷和三异丁基铝改性的甲基铝氧烷活化，钛：硼：铝的摩尔比通常为 1 : 10 : 50 至 1 : 0.5 : 0.1、最通常为约 1 : 3 : 5。

当催化剂用于气相聚合过程时，可使用并希望使用载体，特别是氧化硅、氧化铝或聚合物(特别是聚四氟乙烯或聚烯烃)。载体的用量优选使催化剂(按金属计)：载体的重量比为 1 : 100000 至 1 : 10、更优选 1 : 50000 至 1 : 20、最优选 1 : 10000 至 1 : 30。在大多数聚合反应中，催化剂：所用的可聚合化合物的摩尔比为 $10^{-12} : 1$ 至 $10^{-1} : 1$ 、更优选 $10^{-9} : 1$ 至 $10^{-5} : 1$ 。

无论何时，各组分以及回收的催化剂组分必需防氧和水汽。所以，催化剂组分和催化剂必需在无氧和无水汽的气氛中制备和回收。所以，优选的是，反应在干燥的惰性气体例如氮气存在下进行。

聚合可按间歇法或连续法进行，对于制备基本上线型的聚合物来说，要求连续聚合法。在连续法中，将乙烯、共聚单体和任选的溶剂和二烯烃连续送入反应段，并将聚合物产品连续从反应段除去。

通常，第一种聚合物可按齐格勒-纳塔或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的条件来聚合，即反应器压力为常压至 3500 大气压。反应器温度应大于 80 °C、通常为 100-250 °C、优选 100-150 °C，在温度范围的高端温度，例如大于 100 °C 的温度下，有利用生成较低分子量的聚合物。

与反应器温度一起，氢：乙烯摩尔比影响聚合物的分子量，较高的氢含量得到较低分子量的聚合物。当所需聚合物的 I₂ 为 1 克/10 分钟时，氢：乙烯摩尔比通常为 0 : 1。当所需聚合物的 I₂ 为 1000 克/10 分钟时，氢：乙烯摩尔比通常为 0.45 : 1 至 0.7 : 1。氢：乙烯摩尔比的上限为 2.2-2.5 : 1。

通常，聚合过程在不同乙烯压力下进行，通常 10-1000psi (70-

7000KPa)、最优先选 40-60psi(30-300KPa)。聚合通常在 80-250 °C 的温度下进行，优选 90-170 °C、最优先选大于 95-140 °C。

在大多数聚合反应中，催化剂：所用的可聚合化合物的摩尔比为 10^{-12} : 1 至 10^{-1} : 1、更优先选 10^{-9} : 1 至 10^{-5} : 1。溶液聚合条件使用各反应组分的溶剂。优选的溶剂包括在反应温度下为液体的矿物油和各种烃类。适用的溶剂的说明性例子包括烷烃，例如戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷，以及烷烃混合物，包括煤油和埃克森化学公司提供的 Isopar-ETM；环烷烃，例如环戊烷和环己烷；芳烃，例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯和二乙苯。

溶剂的用量应足以防止反应器中的相分离。由于溶剂起吸热作用，较少的溶剂到达绝热差的反应器。溶剂：乙烯比(按重量计)通常为 2.5 : 1 至 12 : 1，超出这一范围时催化剂的效率受损。最通常溶剂：乙烯比(按重量计)为 5 : 1 至 10 : 1。

另一方面，乙烯/ α -烯烃共聚物可在气相聚合法中制备，使用如上所述的负载在惰性载体例如氧化硅上的催化剂。乙烯/ α -烯烃共聚物还可在浆液聚合法中制备，使用如上所述的负载在惰性载体例如氧化硅上的催化剂。作为实施的限制，浆液聚合在液体稀释剂中进行，其中聚合物产品基本上是不溶的。优选的是，浆液聚合用的稀释剂为一种或多种有小于 5 个碳原子的烃类。如果需要，饱和烃例如乙烷、丙烷或丁烷可全部或部分作为稀释剂。同样， α -烯烃单体或不同 α -烯烃单体的混合物也可全部或部分作为稀释剂。最优先选的是，稀释剂至少主要部分为要聚合的 α -烯烃单体。

关于改性聚合物的存在

视粘合剂的最终用途而定，除了均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物外，常常还希望加入浓度至多 25%(重量)的至少一种可相容的聚合物，以提高内聚强度、改进可喷涂性、改变开模时间、提高柔软性等。这种改性聚合物可为任何可相容的弹性体，例如热塑性嵌段共聚物、聚酰胺、无定形的或结晶的聚烯烃(例如聚丙烯、聚丁烯或聚乙烯，其中 Mw 大于 3000)；乙烯属共聚物，例如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物

或其混合物。令人吃惊的是，均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物也与聚酰胺相容，得到耐增塑剂的压敏粘合剂。改性的聚合物通常使用相对低的浓度，以致无损于均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物的改进性质。为提高开模时间和耐热性，优选的改性聚合物为聚丁烯-1 共聚物，例如 DuraflexTM 8910(壳牌公司)。

乙烯共聚物为那些有至少一种选自以下的共聚单体的聚合物：饱和羧酸的乙烯基酯，其中酸残基有至多 4 个碳原子；有 3-5 个碳原子的不饱和一元或二元羧酸；不饱和酸的盐；由 1-8 个碳原子的醇得到的不饱和酸的酯；及其混合物。乙烯和这些共聚单体的三元共聚物也是适用的。离子键聚合物在 US3264272 中更详细地讨论，它们是完全中和的或部分中和的乙烯与上述酸的共聚物。此外，也可使用乙烯/醋酸乙烯酯/一氧化碳或者乙烯/丙烯酸甲酯/一氧化碳的三元共聚物，其中含有至多 15%(重量)一氧化碳。

乙烯与不饱和羧酸共聚单体的重量比优选为 95 : 5 至 40 : 60、更优选 90 : 10 至 45 : 50、甚至更优选 85 : 15 至 60 : 40。这些改性的乙烯共聚物的熔体指数(I_2 ，在 190 °C 下)可为 0.1-150、优选 0.3-50、最优选 0.7-10 克/10 分钟。当乙烯共聚物的熔体指数超过 30 克/10 分钟，已知物理性质，主要是伸长率下降到较低的水平。

适合的乙烯/不饱和羧酸、盐和酯的共聚物包括乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，包括但不限于在 US5096955 中公开的稳定的 EVA，该专利在这里作为参考并入；乙烯/丙烯酸共聚物(EEA)及其离子键聚合物；乙烯/甲基丙烯酸共聚物及其离子键聚合物；乙烯/丙烯酸甲酯共聚物；乙烯/丙烯酸乙酯共聚物；乙烯/丙烯酸异丁酯共聚物；乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物；乙烯/丙烯酸异丁酯/甲基丙烯酸共聚物及其离子键聚合物；乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸共聚物及其离子键聚合物；乙烯/丙烯酸异丁酯/丙烯酸共聚物及其离子键聚合物；乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物；乙烯/醋酸乙烯酯/甲基丙烯酸共聚物及其离子键聚合物；乙烯/醋酸乙烯酯/丙烯酸共聚物及其离子键聚合物；乙烯/醋酸乙烯酯/一氧化碳共聚物；乙烯/甲基丙烯酸酯/一氧化碳共聚

物；乙烯/丙烯酸正丁酯/二氧化碳共聚物；乙烯/丙烯酸异丁酯/一氧化碳共聚物；乙烯/醋酸乙烯酯/马来酸单乙酯共聚物；以及乙烯/丙烯酸甲酯/马来酸单乙酯共聚物。特别适用的共聚物是 EVA；EAA；乙烯/丙烯酸甲酯共聚物；乙烯/丙烯酸异丁酯共聚物；乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物及其混合物。据认为某些性质例如拉伸伸长率通过这些乙烯共聚物的某些组合得到改进，正如在 US4379190 中公开的。在本专业中，制备这些乙烯共聚物的步骤是大家熟悉的，许多共聚物是可商购的。

关于增粘剂

正如这里使用的，术语“增粘剂”指下述任何一种使热熔融粘合剂组合物产生粘性的组合物。ASTM D-1878-61T 把粘性规定为“能使材料与其他表面接触时立即形成可测量强度粘合的材料性质”。

本发明的粘合剂含有 0-95% (重量) 增粘树脂。通常，特别是当希望使用小于 30% (重量) 均匀的乙烯/α-烯烃共聚物时，该粘合剂含有 10-75、更通常 20-60% (重量) 增粘剂。

另一方面，在希望使用至少 30% (重量) 均匀的乙烯/α-烯烃共聚物的情况下，本发明优选提供这样的粘合剂配方，它们含矿物增粘剂，例如小于 30% (重量) 增粘剂、优选小于 25% (重量) 增粘剂、更优选小于 20% (重量) 增粘剂、最优选小于 15% (重量) 增粘剂。在这些应用中，均匀的乙烯/α-烯烃共聚物优选作为与第二种均匀的乙烯/α-烯烃共聚物的共混物提供。在这种情况下，含有小于 10% (重量) 增粘剂的粘合剂，甚至不含增粘剂的粘合剂显示有足够的粘性。

一般地说，适用于本发明粘合剂的增粘树脂含有由可再生资源得到的树脂，例如包括木松脂在内的松脂衍生物，牛油，胶松脂，松脂酯、天然的和合成的萜烯以及它们的衍生物。脂族、芳族或混合脂族-芳族石油基增粘剂也可用于本发明的粘合剂。适用的烃类树脂的代表性例子包括 α-甲基苯乙烯树脂、支链的和直链的 C₅ 树脂、C₉ 树脂、C₁₀ 树脂以及它们的苯乙烯属的和氢化的改性物。增粘树脂从 37 °C 下为液体到环球软化点为约 135 °C 的树脂。软化点大于约 100 °C、更优选大于约 130 °C 的固体增粘树脂特别适用于改进本发明粘合剂的内聚强度，特别是当仅仅使用单一

的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物时。

对于本发明的粘合剂来说，优选的增粘树脂主要是脂族的。但是，增加芳族特性的增粘树脂也是适用的，特别是当使用第二种增粘剂或相互相容的增塑剂时。

关于增塑剂

增塑剂广义地规定为这样一种典型的有机化合物，可将它加到热塑性塑料、橡胶和其他树脂中，以改进其挤塑性、柔软性、加工性或拉伸性。在本发明的优选实施方案中，增塑剂以粘合剂的至多 90% (重量)、优选小于 30% (重量) 加到粘合剂中。增塑剂在室温下可为液体或固体。例证性液体增塑剂包括烃油、聚丁烯、液体增粘树脂和液体弹性体。增塑剂油主要为有低芳烃含量和具有烷烃或环烷烃特性的烃油。增塑剂油优选为低挥发性的、透明的，并且有尽可能浅的颜色和尽可能少的气味。在本发明中的增塑剂也可考虑使用烯烃低聚物、低分子量聚合物、植物油及其衍生物以及类似的增塑液体。

当使用固体增塑剂时，它的软化点优选超过 60 °C。据认为，通过均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物与适合的增粘树脂和固体增塑剂例如环己烷二甲醇二苯甲酸酯增塑剂组合，生成的粘合剂可在 120 °C 以下、优选在 100 °C 以下应用。虽然由 Velsicol 以商品名 BenzoflexTM352 商业提供的 1, 4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯化合物作为例子进行说明，但任何一种随后在调制的热塑性化合物中可再结晶的固体增塑剂都是适用的。其他可用于这一目的的增塑剂在 EP0422108B1 和 EP0410412B1 中公开，两者都属于 H. B. Fuller Company。

关于蜡

蜡可适用于本发明的粘合剂，特别是当要求粘合剂组合物冷却和固化时不粘时，例如在各种包装和装订应用以及现场发泡衬垫应用时。蜡通常以至多 60% (重量)、优选小于约 25% (重量) 的浓度用于改变粘度和降低粘性。适用于本发明粘合剂的蜡包括石蜡、微晶蜡、费-托合成蜡、聚乙烯和聚乙烯副产物，其中 Mw 小于 3000。更优选的是，对于高熔点蜡来说，蜡的浓度小于 35% (重量)。在蜡浓度大于 35% (重量) 时，通常使用石蜡。

用受限形状催化剂制备的超低分子量乙烯/ α -烯烃共聚物也是适用的，它们可称为均蜡。这样的均蜡以及制备这样的均蜡的方法在以下实施例中示出。均蜡与石蜡和结晶乙烯均聚物或共聚物蜡不同，它们的 Mw/Mn 为 1.5-2.5、优选 1.8-2.2。

均蜡为乙烯均聚物或乙烯与 C₃-C₂₀ α -烯烃的共聚物。均蜡的数均分子量小于 6000、优选小于 5000。这样的均蜡的数均分子量通常至少 800、优选至少 1300。

均蜡产生低的聚合物粘度和配方粘度，但特征是，峰值晶化温度大于有相同密度的相应较高分子量材料的峰值晶化温度。在粘合剂应用中，峰值晶化温度提高表现为耐热性提高，例如在压敏粘合剂中抗蠕变性提高，而在热熔融粘合剂中 SAFT 提高。

关于其他添加剂的存在

正如在本专中已知的，可加入各种其他的组分，以改变热熔融粘合剂的粘性、颜色、气味等。在配方中也可含有这样的添加剂，例如抗氧化剂（例如受阻酚类（例如 IrganoxTM1010、IrganoxTM1076）、亚磷酸盐（例如 IrgafosTM168））、防粘连剂、颜料和填充剂。通常优选添加剂应是相对惰性的并对均匀线型的或基本上线型的共聚物、增粘剂和增塑油产生的性质的影响可忽略。

粘合剂作为压敏粘合剂的流变性能

正如 J. Class 和 S. Chu 在压敏粘合剂工艺手册，第 2 版，D. Satas, 1989，第 158-204 页中所述，压敏粘合剂性质的要求可用材料和配方的温度和速率相关的粘弹性来确定。

广义上说，对于适合的压敏粘合剂来说，配方的玻璃化温度必需为 -45 至 30 °C、优选 -20 至 25 °C，正如用 DMS 测量，用 1 弧度/秒下的正切 δ 峰值温度反映的。

根据称为 Dahlquist 标准，广义上说，对于适合的压敏粘合剂来说，配方在 1 弧度/秒和 25 °C 下的台阶剪切模量必需在 1 × 10⁵ 至 4 × 10⁶ 达因/厘米²(0.01-0.4MPa) 之间、优选 3 × 10⁵ 至 1 × 10⁶ 达因/厘米²(0.03-0.1MPa)，正如用 DMS 测定的。比这更加挺性的材料，例如台阶剪切模

量(25 °C)为 1×10^7 达因/厘米(1MPa)在室温下无表面粘性。比这更低挺性材料，例如台阶剪切模量(25 °C)为 1×10^4 达因/厘米²(0.001MPa)的材料缺乏足够的内聚强度。

Dalquist 标准可用于确定适用于各种压敏粘合剂应用的聚合物。特别是，优选用于低剥离标签的压敏粘合剂的 G' 为 3×10^5 至 1×10^6 达因/厘米²(0.03-0.1MPa)和玻璃化温度为 -50 至 -30 °C。优选用于冷冻箱标牌的压敏粘合剂的 G' 为 8×10^4 至 2×10^5 达因/厘米²(0.008 至 0.02MPa)，玻璃化温度为 -45 至 -30 °C。优选用于低温标牌的压敏粘合剂的 G' 为 2×10^5 至 1×10^6 达因/厘米²(0.02 至 0.1MPa)，玻璃化温度为 -25 至 -10 °C。优选用于压敏粘合剂胶带的压敏粘合剂的 G' 为 7×10^5 至 5×10^6 达因/厘米²(0.07 至 0.5MPa)，玻璃化温度为 -10 至 10 °C。优选用于高剥离标牌的压敏粘合剂的 G' 为 2×10^5 至 6×10^5 达因/厘米²(0.02 至 0.06MPa)，玻璃化温度为 0 至 10 °C。优选用于一次性用品的压敏粘合剂的 G' 为 4×10^5 至 2×10^6 达因/厘米²(0.04 至 0.2MPa)，玻璃化温度为 10-30 °C。

适用于热熔融粘合剂的配方

下表 A 列出本发明粘合剂配方的各种组分的适用和优选的重量百分数，包括当希望使用小于 30%(重量)均匀的乙烯/α-烯烃共聚物的配方：

表 A

	热熔融粘合剂		压敏粘合剂	
	一般	优选	一般	优选
均匀的乙烯/α-烯烃共聚物	5-95	5-30	5-95	10-30
增粘剂	0-95	20-60	0-95	20-60
增塑剂(油)	0	0	0-95	0-30
增塑剂(固体)	< 30	10-20	0-50	10-50
蜡	0-60	5-25	< 10%	< 5%

制备热熔融粘合剂的方法

本发明的热熔融粘合剂和压敏粘合剂可用标准的热共混步骤来制

备。特别是，可将第一种聚合物、增粘剂和任选的增塑剂在升温(150-200℃)下，在惰性气覆盖层下进行熔体共混，一直到制成均匀混合物为止。任何一种生产均匀共混物而又不使热熔体组分降解的混合方法都是令人满意的，例如使用装有搅拌器的加热容器。

此外，可将均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物、任选的增粘剂和任选的增塑剂送入挤塑涂布机，用来涂布到基材上。

当乙烯/ α -烯烃共聚物为两种或多种乙烯/ α -烯烃共聚物的共混物时，优选用双反应器来制备压敏粘合剂，聚合物中的一种在第一反应器中制备，而聚合物中另一种在第二反应器中制备，任选提供增粘剂和任选的增塑剂，通常在第二反应器后的一点，通过侧臂挤塑机提供。在这一实施方案中，压敏粘合剂可以各种形式提供，例如小球形、枕形或其他任何所需的形式。根据这一公开的内容，适用于制备均匀的线型(高分子量或超低分子量)或基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物、蜡和任选的增粘剂的共混物的方法的例子在 WO94/00500 和 WO94/01052 中公开。

本发明的热熔融粘合剂可通过能将温度控制在约 250 至约 400° F 的储槽输送用挤塑、旋转喷涂、熔体吹涂、飞溅喷雾，丝网印刷或辊涂的方法涂布。包装和装订应用，特别是在冷却时是相对不粘的粘合剂特定在本发明的范围内。但是，特别是当用辊涂机挤塑或层压涂布时，涉及将选自牛皮纸、涂料纸、高填充纸、层压纸等的纸基材粘合到任何其他纸基材和/或聚合物膜基材的粘合剂涂布也可考虑。

试验方法

除非另加说明，将采用以下试验步骤：

密度按 ASTM D-792 测量。在测量以前，样品在室温下退火 24 小时。

熔体指数(I_2)按 ASTM D-1238 测量，条件为 190 °C/2.16 千克(通常称为“条件(E)”)。

分子量用凝胶渗透色谱仪(GPC)在装有三个混合孔隙柱(Polymer Laboratories 103、104、105 和 106)的 Waters 150 °C 高温色谱单元上测量，在体系温度为 140 °C 下操作。溶剂为 1, 2, 4-三氯苯，由它制备用于注射的 0.3%(重量)样品溶液。流速为 1.0 毫升/分，注射量为 100 微

升。

用窄分子量分布的聚苯乙烯标准样(由 Polymer Laboratories 得到)与它们的流出体积导出分子量测定值。相当的聚乙烯分子量用聚乙烯和聚苯乙烯适宜的 Mark-Houwink 系数(Williams 和 Word 在聚合物科学杂志, 聚合物通讯, 第 6 卷(621)1968 中描述的, 在这里作为参考并入)测定, 以得到以下方程式:

$$M_{\text{聚乙烯}} = a^*(M_{\text{聚苯乙烯}})b$$

在这一方程式中, $a=0.4316$ 和 $b=1.0$ 。重均分子量 M_w 按以下式子用一般的方法计算: $M_w = \sum W_i * M_i$, 式中 W_i 和 M_i 分别为从 GPC 柱中流出的 i 馏分的重量分数和分子量。

细线和喷涂

将热熔体涂布机和层压机调节到适宜的设定值。

辊隙压力	15 Psi (0.1 MPa)
旋转喷涂	4 毫克/英寸 ² (26 毫克/厘米 ²)
细线	1.4 毫克/英寸(3.6 毫克/厘米)
基料速率	400-500 尺/分(120-150 米/分)
空气温度	涂布温度以下 50° F(10 °C)
喷嘴离基材的距离	30-60 毫米

用上述设定值来制备细线和喷涂粘合物。在操作过程中, 将 8 ~ 10 个 2 英寸 × 8 英寸(5 厘米 × 20 厘米)隔离纸带向下定向穿过基料, 作为 T-剥离评价的开始点。切取 10 个 3 英寸(7.6 厘米)长的球粒料或喷涂螺旋形样。在滑脱/剥离试验机, Instron 或其他适合的测量设备上, 以 12 英寸(30 厘米)/分钟进行 T-剥离。列出 10 个样品的平均值。

T-剥离

这一试验方法说明如何测量粘合到织物基材上的粘合剂表面剥离力。

材料和设备:

1. 有 4.5 磅(2 千克)辊的机械轧制设备。

由 Engineering Service, Glenview IL 60025 提供

2. 滑脱剥离试验机

由 Instrumentors, Inc., Cleveland, OH 44136 提供

第一步是用适合的涂布设备、在适宜的涂布温度下，在 Mylar 膜或聚烯烃膜上制备热熔体涂布的粘合剂膜。在粘合剂膜的制备过程中，用隔离纸覆盖粘合剂表面，以便于处理。选择涂层重为 $25 \text{ 克}/\text{米}^2 \pm 3 \text{ 克}/\text{米}^2$ 。

将粘合剂涂布的膜切成 1 英寸(2.5 厘米)宽的带，在纵向长度为 4 英寸(10 厘米)。在每一带的一端，将大约 1/4 英寸(0.6 厘米)带折叠到带上形成夹头。除去隔离纸，将 1 英寸(2.5 厘米)宽带的粘合剂表面放入针织棉试验袋，制成复合材料。将复合材料放在机械轧制设备上，使辊两次通过样品，一次向前，一次向后。开启定时器，并将样品放在滑脱-剥离试验机的夹头上。将 1 英寸(2.5 厘米)宽带放在移动的夹头上，将织物放入静止夹头上。样品从轧制设备取下不到 1 分钟后，在 12 英寸/分(30 厘米/分)下剥离样品，平均 10 秒。重复这一步骤 5 次，记录平均 T-剥离数值，注意任何拉丝或转移。以克/直线英寸表示 T-剥离值。在一次性用品工业中，优选 T-剥离值在 100-500 克范围内、最优选 200-500g 范围内，同时没有粘合剂转移。

油渗出量

将大约 20 克粘合剂倒到隔离纸上(Akrosil FIU-F4B Silox, 40-60#)。冷却约 4 小时后，评价粘合剂的油渗出量。“合格”表示粘合剂可从隔离纸上除去，而在隔离纸上看不见污物。

PAFT & SAFT

用手持玻璃棒或填隙片将每种粘合剂样品涂布到牛皮纸上。得到的涂层为 1 英寸(2.5 厘米)宽带，它大约 8-10 密耳或 0.008-0.010 英寸(0.2-0.25 毫米)厚。在室温下调制至少 16 小时后，用以下步骤测定剥离粘合损坏温度(PAFT)和剪切粘合损坏温度(SAFT)：将 100 克样品(对于剥离方式)和 500 克样品(对于剪切方式)放入程序升温炉中，并以 $25^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速率从 25°C 升温到 175°C 。炉子自动记录样品损坏的温度。所报导的结果为 4-5 次粘合的平均损坏温度。

粘合试验

用以下条件在各种基材上制备粘合剂粘合层：涂布温度约 175 °C、开模时间约 1 秒、固化时间约 1 秒和珠粒大小 1/16 英寸(2.5 毫米)至 1/8 英寸(3.1 毫米)。然后将生成的粘合层调制至少 24 小时，用手分离，测定撕下的纤维量。对于每种粘合剂，在每一条件下测试三个样品的最小值，以平均撕下的纤维量报导。

浊点

在约 177 °C 下，用熔融的热熔融粘合剂装满 25 毫米 × 150 毫米 Pyrex 试验管的 3/4。将温度计插入熔融的热熔体中，靠在试验管壁上。“浊点”是当通过试验管壁观测对面的温度计时，温度计的刻度不再可见时的温度。

极限拉伸和伸长率

在聚四氟乙烯或铝片上制备没有空气泡的 20-30 密耳(0.5-0.7 毫米)厚的粘合剂膜。以膜上切取 7 块八字试块，测量在度量断的厚度。在 21 °C 和相对湿度 23-50% 下调制样品至少 24 小时。将每一样品放入 Instron 拉伸试验机的夹头或能测量 4 磅(1.8 千克)力 ± 1% 的测力传感器中。以 10 英寸/分(20.5 厘米/分)十字头速度拉伸样品，一直到破裂。纪录用最大力除以样品的截面积得到屈服时的“极限拉伸”，用破裂时的位移除以样品长度乘 100 得到“百分伸长率”。“极限拉伸”和“百分伸长率”为至少 5 个样的平均值。

冷龟裂

制备几个 1 英寸 × 3 英寸(2.5 厘米 × 7.6 厘米)没有空气泡的粘合剂膜，其厚度为 20-30 密耳(0.5-0.7 毫米)。将三个膜分开放在冷龟裂设备的 V 形基础上，它由相互连结的压力棒架组成。该架为 3 英寸(7.6 厘米) × 0.75 英寸(1.9 厘米)宽 × 12 英寸(30 厘米)长。切下 90° 角以 1/2 英寸(1.3 厘米)见方深入顶表面。将也切成 90° 角的压力棒放入架的间隙。每次降温 5 °F(3 °C)，重复这一试验，每一温度都使用新膜，一直到膜龟裂。记录的“冷龟裂”为至少 12 个样的平均值。

熔融粘度

使用 Brookfield Laboratories DVII+ 粘度计，在一次性铝样品室中，

用以下步骤测定熔融粘度。所用的回转杆为 SC-31 热熔体回转杆，它适用于测量 10-100000 厘泊范围的粘度。使用切割叶片将样品切成足以放入 1 英寸(2.5 厘米)宽和 5 英寸(13 厘米)长的样品室的小片。将样品放入室中，反过来插入 Brookfield Thermose/中，并用弯形针尖钳固定到某一位置。样品室在底部有一切口，首先将它与 Brookfield Thermosel 底部相配，以确保当回转杆插入和旋转时，该室不能转动。将样品加热到 350 ° F(177 ° C)，加入另外的样品，一直到熔融的样品比样品室的顶部低约 1 英寸(2.5 厘米)。降低粘度计设备，将回转杆浸入样品室。

继续降低粘度计设备，一直到粘度计上的悬臂对准 Thermosel。转动粘度计，设定剪切速率，使转矩读数在 30-60% 范围。约 15 分钟内每分钟取读数，或者一直到数值稳定为止，记录最后的读数。

G'、G" 和 $\text{tg}\delta$ 峰值

G' 、 $G"$ 和 $\text{tg}\delta$ 峰值测定如下。用熔体流变技术，在 Rheometrics RDA-II Dynamic Analyzer 上检查样品。使用直径 7.9 毫米平行板几何形状测试仪，采用温度-步幅方式。从约 -70 至 250 °C 每步 5 °C 进行扫描，在每一步有 30 秒平衡延时。振动频率为 1 弧度/秒，带有 0.1% 最初应变的自动应变功能，当转矩下降到 10 克·厘米时，增加正 100 % 调节量。最大应变设定在 26%。自动拉伸功能用于压缩方向，力-3、灵敏度 15 和转换出现在 100 达因/厘米²(10Pa)。使用 160 °C 下的最初间隙为 1.5 毫米的板(样品插入 160 °C RDS-II 中)。“HOLD”功能在 160 °C 下起作用，将仪器冷却到 -70 °C，开始测试的(“HOLD”)功能对测试室加热或冷却的热胀或冷缩进行校正。在整个分析中将样品保持在氮气氛围中，以尽管减少氧化降解。用 Rheometrics, Inc. RHIOS 计算机程序(版本 4.4.0)整理和处理数据。计算机软件绘制出 G' (样品的动态储能模量)、 $G"$ (样品的动态损失模量)、正切 $\delta(G'/G")$ 和 $\text{tg}\delta$ 峰值(说明玻璃化温度)。

探针粘性

按 ASTM D-2979-71 测定探针粘性，静止时间 10 秒，探针分离速率 1 厘米/秒。

各实施例内容一览表

I. 热熔融粘合剂实施例

- 催化剂制备
- 超低分子量聚合物和蜡的聚合
 - 表 1 ——聚合物 A-D 和蜡 1-3 的聚合条件
 - 表 2 ——聚合物 E-F 和蜡 4 的聚合条件
- 热熔融粘合剂实施例
 - 表 3 ——实施例 HMA-1 至 HMA-9
 - 表 4 ——实施例 HMA-10 至 HMA-15
 - 表 5 ——实施例 HMA16 至 HMA-24
 - 实施例 25 和 26

II. 热熔体压敏粘合剂实施例

- 粘合剂的制备
 - 表 6 ——实施例 PSA-27 至 PSA-32
 - 表 7 ——实施例 PSA-33 至 PSA-34

III. 特定粘合剂应用实施例

- 表 8 和 8A ——共聚物和配方的组成
- 表 9 ——无纺结构用粘合剂
- 表 10 ——无纺结构用粘合结果
- 表 11 ——粘合剂的热稳定性
- 表 12 ——定位用粘合剂
- 表 13 ——另外的 PSA 实施例
- 表 14 ——另外的共聚物/EVA 共混物
- 表 15 ——目标准订性质
- 表 16A 和 B ——装订
- 表 17 ——壳体和纸板盒密封
- 表 18A, B, C ——包装用粘合剂
- 表 19A-E ——共聚物/油共混物
- 表 20A 和 B ——共聚物/聚酰胺共混物
- 表 21 ——绝缘粘合

I. 热熔融粘合剂实施例

催化剂制备 1

部分 1： TiCl₃(DME)_{1.5} 的制备

将设备(称为 R-1)安装在套中，并用氮气吹扫；该设备由 10 升玻璃反应锅组成，它有底部冲洗阀、5 颈头、聚四氟乙烯垫圈、夹和搅拌器组件(轴承、轴和叶片)。各颈装备如下：搅拌器组件装在中心颈上，外侧颈装有顶部有气体进出口管的回流冷凝器、溶剂进口管、温度计和塞子。将脱氧的干燥二甲氧基乙烷(DME)加到烧瓶(约 5 升)中。在干燥箱中，将 700 克 TiCl₃ 称重到均压的粉末加料漏斗中；给漏斗加盖，从干燥箱中取出，将它代替塞子放在反应锅上在搅拌下，在约 10 分钟内将 TiCl₃ 加入。加完后，用另外的 DME 将剩余的 TiCl₃ 洗涤到烧瓶中。用塞子替换加料漏斗，并将混合物加热回流。颜色从紫色变成浅蓝色。将混合物加热约 5 小时钟，然后冷却到室温，使固体沉降，从固体中倾析出上层清液。在 R-1 中留下 TiCl₃(DME)_{1.5} 浅蓝色固体。

部分 2： [(Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu][MgCl]₂ 的制备

设备(称为 R-2)象 R-1 描述的那样安装，不同的是烧瓶尺寸为 30 升。头部有 7 个颈，搅拌器在中心颈，外面的颈有氮气进出口管装在顶部的冷凝器、真空控制阀、试剂加料管、温度计和塞子。烧瓶装有 4.5 升甲苯、1.14 千克(Me₄C₅H)SiMe₂NH-t-Bu 和 3.46 千克 2M i-PrMgCl 乙醚溶液。然后加热混合物，使乙醚沸腾，进入冷却到 -78 °C 的冷阱。4 小时后，反应混合物的温度达到 75 °C。结束时，关闭加热器，将 DME 加到搅拌的热溶液中，生成白色固体。将溶液冷却到室温，使固体物料沉降，从固体中倾析出上层清液。在 R-2 中留下 [(Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu][MgCl]₂ 灰白色固体。

部分 3： [(\eta⁵-Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu]TiMe₂ 的制备

将 R-1 和 R-2 中的物料浆化在 DME(在 R-1 中 3 升 DME，在 R-2 中 5 升 DME)中。用连接 10 升烧瓶底阀的转移管将 R-1 物料转移到 R-2 中，并打开 30 升烧瓶头部。R-1 中剩余的物料用另加的 DME 洗涤。混

合物的颜色迅速变深到深红/褐色，而 R-2 中的温度从 21 °C 升到 32 °C。20 分钟后，通过滴液漏斗将 160 毫升 CH₂Cl₂ 加入，颜色变化到绿/褐色。随后加入 3.46 千克 3M MeMgCl 的 THF 溶液，它使温度从 22 °C 升到 5 °C。将混合物搅拌 30 分钟，然后在真空下除去 6 升溶剂。将 IsoparTME 烃类(6 升)加到烧瓶中。重复这一真空/溶剂加入循环，除去 4 升溶剂和加入 5 升 IsoparTME 烃类。在最后的真空步骤中，除去另外 1.2 升溶剂。使物料沉降过夜，然后将液体层倾析到另一 30 升玻璃锅(R-3)中。在真空下除去 R-3 中的溶剂，留下褐色固体，再用 Isopar E 萃取；并将这一物料转移到贮罐中。分析表明，溶液(17.23 升)有 0.1534M 钛；它相当于 2.644 摩尔[(η⁵-Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu]TiMe₂。进一步用 Isopar E 烃类萃取 R-2 中的剩余固体，并将溶液转移到 R-3 中，然后在真空下干燥，再用 IsoparTME 烃类萃取。将这一溶液转移到贮存瓶中；分析表明，钛的浓度为 0.1403M，4.3 升溶液(0.6032 摩尔[(η⁵-Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu]TiMe₂)。总的产量为 3.2469 摩尔[(η⁵-Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu]TiMe₂ 或 1063 克。按作为 TiCl₃ 加入的钛计，总产率为 72%。

催化剂制备 2

部分 1： TiCl₃(DME)_{1.5} 的制备

将设备(称为 R-1)安装在套中，并用氮气吹扫；该设备由 10 升玻璃反应锅组成，它有底部冲洗阀、5 颈头、聚四氟乙烯垫圈、夹和搅拌器组件(轴承、轴和叶片)。各颈装备如下：搅拌器组件装在中心颈上，外侧颈装有顶部有气体进出口管的回流冷凝器、溶剂进口管、温度计和塞子。将脱氧的干燥二甲氧基乙烷(DME)加到烧瓶(约 5.2 升)中。在干燥箱中，将 300 克 TiCl₃ 称重到均压的粉末加料漏斗中；给漏斗加盖，从干燥箱中取出，将它代替塞子放在反应锅上。在搅拌下，在约 10 分钟内将 TiCl₃ 加入。加完后，用另外的 DME 将剩余的 TiCl₃ 洗涤到烧瓶中。然后用 325 克另外的 TiCl₃ 重复这一过程，总计 625 克 TiCl₃。用塞子代替加料漏斗，并将混合物加热回流。颜色从紫色变到浅蓝色。将混合物加热约 5 小时，然后冷却到室温，使固体沉降，从固体中倾析上层清液。在 R-1 中留下 TiCl₃(DME)_{1.5} 浅蓝色固体。

部分 2：[(Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu][MgCl]₂ 的制备

设备(称为 R-2)象 R-1 描述的那样安装，不同的是烧瓶尺寸为 30 升。头部有 7 个颈，搅拌器在中心颈，外面的颈有氮气进出口管装在顶部的冷凝器、真空注口、试剂加料管、温度计和塞子。烧瓶装有 7 升甲苯、3.09 千克 2.17M i-PrMgCl 的乙醚溶液、250 毫升 THF 和 1.03 千克 (Me₄C₅H)SiMe₂NH-t-Bu。然后将混合物加热，使乙醚沸腾，进入冷却到 -78 °C 的冷阱，3 小时后，混合物的温度达到 80 °C，此时生成白色沉淀。然后在 30 分钟内将温度升到 90 °C，并在这一温度下保持 2 小时。结束后，关闭加热器，将 2 升 DME 加到搅拌的热溶液中，生成另外的沉淀。使溶液冷却到室温，将物料沉降，从固体中倾析上层清液。用以下步骤进行另外的洗涤：加入甲苯，搅拌数分钟，使固体沉降以及倾析甲苯溶液。在 R-2 中留下 [(Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu][MgCl]₂ 灰白色固体。

部分 3：[(η⁵-Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu]Ti(η⁴-1,3-戊二烯)的制备

将 R-1 和 R-2 中的物料在 DME 中浆化(在 R-1 中混合物的总体积约 5 升，而在 R-2 中为 12 升)。用连接到 10 升烧瓶底阀的转移管将 R-1 中的物料转移到 R-2 中，并打开 30 升烧瓶头部。用另外的 DME 洗涤 R-1 中剩余的物料。混合物的颜色迅速变深到深红/褐色。15 分钟后，同时将 1050 毫升 1,3-戊二烯和 2.60 千克 2.03M n-BuMgCl 的 THF 溶液加入。在这一加入过程中，烧瓶中的最高温度为 53 °C。将混合物搅拌 2 小时，然后在真空下除去约 11 升溶剂。然后将己烷加入烧瓶中，使总体积达 22 升。将物料沉降，然后将液体层(12 升)倾析到另一 30 升玻璃反应锅(R-3)中。用以下步骤收集另外 15 升产物溶液：将己烷加到 R-2 中，搅拌 50 分钟，再次沉降并倾析。将该物料与 R-3 中的第一萃取物合并。在真空下除去 R-3 中的溶剂，留下红/黑色固体，然后用甲苯萃取。将该物料转移到贮罐中。分析表明，溶液(11.75 升)有 0.255M 钛，它相当于 3.0 摩尔 [(η⁵-Me₄C₅)SiMe₂N-t-Bu]Ti(η⁴-1,3-戊二烯)或 1095 克。按作为 TiCl₃ 加入的钛计，产率为 74%。

超低分子量聚合物和蜡的聚合

使用连续搅拌反应器，在溶液聚合法中生产聚合物 A-D 和蜡 1-3。聚

合物 A、B 和 C 以及蜡 1 用 1250ppm 硬脂酸钙、500ppm IrganoxTM1076 受阻多酚稳定剂(由 Ciba-Geigy Corporation 提供)和 800ppm PEPQ(四(2, 4-二叔丁基苯基)-4,4' -联苯二膦酸酯)(由 Clariant Corporation 提供)稳定。聚合物 D 和蜡 2 和 3 用 500ppm IrganoxTM1076 受阻多酚稳定剂、800ppm PEPQ 和 100ppm 水(作为催化剂失活剂)稳定。

在送入到稀释剂混合物(一种 C₈-C₁₀ 饱和烃, 例如 ISOPAR-“E 烃类混合物(由埃克森化学公司提供)和共聚单体中以前, 先将乙烯和氢合并成一股物流。对于聚合物 A、B、C 和 D 以及蜡 1 和 2 来说, 共聚单体为 1-辛烯; 蜡 3 没有共聚单体。将反应器进料混合物连续注入反应器。

将金属络合物和共催化剂合并成单一的物流, 也连续注入反应器。对于聚合物 A、B 和 C 以及蜡 1, 催化剂按上述催化剂制备 1 来制备。对于聚合物 D 和蜡 2 和 3, 催化剂按上述催化剂制备 2 来制备。对于每种聚合物和蜡来说, 共催化剂为三(五氟苯基)硼烷, 由 Boulder Scientific 以 3%(重量)IsoparTM-E 混合烃类溶液提供。铝以改性的甲基铝氧烷(MMAO Type 3A)庚烷溶液的形式提供, 其铝浓度为 2%(重量), 由 Akzo Nobel Chemical Inc. 提供。

在送入聚合反应器之前, 使金属络合物与共催化剂有足够的停留时间进行反应。在每一聚合反应中, 将反应器压力保持在约 475psig(3.3MPa)下不变。在每一聚合中, 反应器的乙烯含量在达到稳态后保持在表 1 所示的条件下。

聚合后, 将反应器出口物流送入分离器, 在那里熔融的聚合物与未反应的共聚单体、未反应的乙烯、未反应的氢和稀释剂混合物流分离。然后将熔融的聚合物物料切屑或造粒, 并在水浴中或在造粒机中冷却后, 收集固体颗粒。表 1 列出聚合条件和生成的聚合物的性质。

表 1

	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 C	聚合物 D	蜡 1	蜡 2	蜡 3
乙烯进料(磅/小时(千克/小时))	2.0(0.9)	2.0(0.9)	2.0(0.9)	3.0(1.4)	3.0(1.4)	3.0(1.4)	3.0(1.4)
共聚单体:烯烃比(摩尔 %)	12.40	8.50	12.50	9.10	0.40	1.24	0.00
氢:乙烯比(摩尔 %)	0.26	0.66	1.26	0.54	1.60	2.14	2.14
稀释剂:乙烯比(重量比)	10.60	9.30	11.10	9.99	5.90	7.69	7.70
催化剂金属浓度(ppm)	4	2	4	3	5	32	32
催化剂流速(磅/小时(千克/小时))	0.272 (0.123)	0.386 (0.175)	0.428 (0.194)	0.450 (0.205)	0.626 (0.285)	0.304 (0.138)	0.294 (0.134)
共催化剂浓度(ppm)	88	44	88	88	353	1430	1430
共催化剂流速(磅/小时(千克/小时))	0.396 (0.180)	0.561 (0.254)	0.624 (0.283)	0.490 (0.223)	0.284 (0.129)	0.219 (0.100)	0.211 (0.096)
铝浓度(ppm)	10	5	10	9.8	20	120.0	120.0
铝流速(磅/小时)	0.375 (0.170)	0.528 (0.240)	0.590 (0.268)	0.468 (0.213)	0.534 (0.243)	0.323 (0.147)	0.311 (0.141)
反应器温度(℃)	110	110	110	110	140	110	110
反应器出口物流中的乙烯浓度(%(重量))	1.80	2.99	1.65	1.71	4.41	1.80	1.69
聚合物密度(克/厘米 ³)	0.875	0.897	0.870	0.883	0.968	0.948	0.960
350 ° F 聚合物熔融粘度(厘泊)	39,000°	5200	355	5000	395	350	512
聚合物熔体指数(I ₂ ,190 ° C)	246	1500°	16,000°	1500°	15,000°	16,000°	12,000°
聚合物 M _w	30,100	15,600	7,900	16,200	7,300	6,900	7,400
聚合物 M _n	17,100	8,700	4,300	8,200	3,700	3,200	3,200
聚合物 M _w /M _n	1.76	1.79	1.84	1.98	1.97	2.16	2.31
DSC 法峰值结晶温度(℃)	55.73	59.05	78.57	69.27	114.76	109.88	116.39
DSC 法峰值熔化温度(℃)	68	67	91.04	81.97	127.6	120.5	131.11
DSC 法总百分结晶度	18.94	19.55	36.3	28.18	79.62	72.81	72.84

*按以下方程式的熔融粘度关系计算的:

$$I_2 = 3.6126(10 \log(\eta) - 6.6928) / -1.1363 - 9.3185,$$

式中 $\eta = 350^{\circ}\text{F}$ 下的熔融粘度

用充分混合的环管反应器，按溶液聚合法来生产聚合物 E 和 F 以及蜡 4。每种聚合物用 2000ppm IrganoxTM 1076 受阻多酚稳定剂(由 Ciba-Geigy Corporation 提供)和 35ppm 去离子水(作为催化剂失活剂)稳定。

在送入到稀释剂混合物(一种混合 C₈-C₁₀ 饱和烃，例如 IsoparTM-E 烃类(由埃克森化学公司提供))和共聚单体 1-辛烯中以前，先将乙烯和氢(以及从分离器循环的乙烯和氢)合并成一股物流。

将金属络合物和共催化剂合并成单一的物流，也连续注入反应器中。催化剂按上述催化剂制备 2 来制备；主共催化剂为三(五氟苯基)硼烷，由 Boulder Scientific 以 3%(重量)的 ISOPAR-E 混合烃溶液提供；次共催化剂为改性的甲基铝氧烷(MMAO Type 3A)，由 Akzo Nobel Chemical Inc. 以 2%(重量)铝的庚烷溶液提供。

在送入到聚合反应以前，使金属络合物与共催化剂有足够的停留时间进行反应。将反应器压力保持在约 475psig (3.3MPa)下不变。

聚合后，将反应器出口物流送入分离器，在那里将熔融的聚合物与未反应的共聚单体、未反应的乙烯、未反应的氢和稀释剂混合物流分离，它们反过来与新鲜的共聚单体、乙烯、氢和稀释剂一起循环，送入反应器。随后将熔融的聚合物线料切屑或造粒，并在水浴或造粒机中冷却后，收集固体颗粒。表 2 列出聚合条件和生成的聚合物的性质。

表 2

	聚合物 E	聚合物 F	蜡 4
乙烯新鲜进料速率(磅/小时(千克/小时))	140(63.5)	140(63.5)	140(63.5)
总乙烯进料速率(磅/小时(千克/小时))	146.2(66.32)	146.17(66.30)	146.5(66.45)
新鲜辛烯进料速率(磅/小时(千克/小时))	45.4(20.6)	49.5(22.4)	12.67(5.75)
总辛烯进料速率(磅/小时(千克/小时))	未测	112(50.8)	32.9(14.9)
总辛烯浓度(%(重量))	未测	11.4	3.36
新鲜氢进料速率(标厘米 ³ /分)	4025	5350	16100
溶剂和辛烯进料速率(磅/小时(千克/小时))	840(381)	839.4(381)	840(381)
乙烯转化率(%(重量))	90.7	90.3	88.26
反应器温度(℃)	109.86	119.8	134.3
进料温度(℃)	15	15	15.3
催化剂浓度(ppm)	70	70	70
催化剂流速(磅/小时(千克/小时))	0.725(0.329)	1.265(0.5738)	4.6(2.1)
主共催化剂浓度(ppm)	1200	2031	1998
主共催化剂流速(磅/小时(千克/小时))	2.96(1.34)	1.635(0.7416)	5.86(2.66)
钛：硼摩尔比	2.96	3.48	2.897
次共催化剂浓度(ppm)	198	198	198
次共催化剂流速(磅/小时(千克/小时))	0.718(0.326)	1.258(0.571)	3.7(1.7)
钛：铝摩尔比	5	4.986	4.037
产品密度(克/厘米 ³)	0.8926	0.8925	0.9369
产品熔融粘度(350 ° F,厘泊)	12,500	4,000	400
聚合物熔体指数($I_2, 190^\circ C$) [*]	686 [*]	1,900 [*]	14,000 [*]
聚合物 Mn	12,300 [*]	8,900 [*]	4,700 [*]

*按以下方程式的熔融粘度关系计算的：

$$I_2 = 3.6126(10^{\log(\eta) - 6.6928} / 1.1363) - 9.3185,$$

$$Mn = 10^{[(\log \eta + 10.46) / 3.56]}$$

式中 η 为 350 ° F 下的熔融粘度。

聚合物 G 制备如下。将 865.9 克 IsoparTM-E 烃类(由埃克森化学公司

提供)和 800.4 克 1-辛烯装入 4 升高压釜搅拌反应器中。将反应器加热到 120 °C，氢气从 75 毫升气瓶中加入。加入氢气使气瓶压降 250psig (1.7MPa)。然后将反应器的乙烯压力加压到 450psig(3.1MPa)。催化剂以 1 毫升/分的速率加入。催化剂按上述催化剂制备 1 来制备。在送入到反应器以前，催化剂按这样的比例与共催化剂混合：1.5 毫升 0.005M 催化剂制备 1 的催化剂在惰性烃类例如 IsoparTM-E 烃类混合物中的溶液、1.5 毫升 0.015M 三(五氟苯基)硼烷在 IsoparTM-E 烃类混合物中的溶液 (Boulder Scientific 提供的 3%(重量)三(五氟苯基)硼烷于 IsoparTM-E 烃类混合物中的溶液)、1.5 毫升 0.05M 改性的甲基铝氧烷于 IsoparTM-E 烃类混合物中的溶液(MMAO Type 3A)(一种 Akzo Nobel Chemical Inc.提供的 2%(重量)铝含量的 MMAO Type 3A 的庚烷溶液)和 19.5 毫升 IsoparTM-E 烃类混合物。乙烯按需要提供。反应器的温度和压力分别设定在 120 °C 和 450psig (3.1MPa)。反应持续 23.1 分钟。此时，停止搅拌，并将反应物料转移到玻璃收集釜中。将反应产物在真空炉中干燥过夜。如此制得的乙烯/辛烯产物的密度为 0.867 克/厘米³，在 190 °C 下的 I₂ 为 842 克/10 分钟。

实施例 1-9：含聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂的 HMA

将所述的聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂按所述的数量同时加到保持在约 130 °C、95 转/分下，使用 200 克混合压延辊的 Haake Rheocord 40 混合器中。将各组分混合约 5 分钟，一直到它们熔融。

聚合物 A-C 以及蜡 1 用上述步骤制备。

Polywax 2000 乙烯均聚物由 Petrolite, Inc. (Tulsa,OK) 提供。Polywax 2000 的分子量约为 2000，Mw/Mn 约为 1.0，16 °C 下的密度约为 0.97 克/厘米³，熔点约为 126 °C。

CP Hall 1246 石蜡由 CP Hall (Stow, OH) 提供。CP Hall 1246 石蜡的熔点为 143 °F，210 °F 下的粘度为 4.2 厘泊，73 °F 下的比重为 0.915。

Escorez E 1310LC 石油烃树脂是一种由埃克森化学公司(休斯敦，得克萨斯)提供的增粘剂。Escorez E 1310 LC 在 64 °F 下的密度为 0.97

克/厘米³，凝胶渗透色谱法测定的分子量为 1450，177 ° F 下的粘度为 300 厘泊，Mw/Mn 为 2.1。

Foral 105 氢化松脂的季戊四醇酯是一种 Hercules Incorporated (Wilmington, DE) 提供的增粘剂。

PiccotacTM 115 脂族烃树脂是一种 Hercules Incorporated (Wilmington, DE) 提供的增粘剂。

IrganoxTM 1010 受阻酚抗氧化剂由 Ciba-Geigy 提供。

用 Brookfield 粘度计在 350 ° F(177 ° C)下测试了热熔融粘合剂 HMA-1 至 HMA-9 最初的粘度和 3 天后的粘度。

按以下步骤测试了热熔融粘合剂 HMA-3、4 和 7 的剪切粘合破坏温度(SAFT)。使用熔融状态的所述 HMA 制备对壳体纸板盒的 1 英寸 × 1 英寸(2.5 厘米 × 2.5 厘米)搭接剪切粘合。将样品竖直悬挂在 30 ° C 空气循环炉中，带的底端有一 500 克重物，HMA-7 的情况除外，在这种情况下使用 100 克重物。将炉温每 30 分钟升 5 ° C，一直到粘合剂粘合破坏为止。剪切破坏温度为 3 次测量的平均值。

按以下步骤测试了热熔融粘合剂 HMA-1 至 HMA-5 的低温粘合性。使用熔融状态的所述 HMA 制备对壳体纸板盒和对 20 点板的 1 英寸 × 1 英寸(2.5 厘米 × 2.5 厘米)搭接剪切粘合。将样品在 -30 ° C 冷冻炉中放置约 4 小时。在某一时间从炉中取出样品，并用 0.125 英寸(3 毫米)模芯测试撕纸。

用这一方法配制的热熔融粘合剂(HMA)以及测量的最初粘度、3 天后的粘度和低温粘合试验结果列入下表 3。

表 3

	HMA-1	HMA-2	HMA-3	HMA-4	HMA-5	HMA-6	HMA-7	HMA-8	HMA-9
聚合物 A(密度 =0.875 克/厘米 ³ ; $I_2=246$ 克/10 分)	100	100	100	0	0	0	0	100	100
聚合物 B(密度 =0.897 克/厘米 ³ ;177 ℃下的熔融粘度 =5200 厘泊)	0	0	100	100	100	100	100	0	0
聚合物 C(密度 =0.870 克/厘米 ³ ;177 ℃的熔融粘度=355 厘泊)	200	200	0	300	200	0	0	0	0
蜡 1(密度=0.968 克/ 厘米 ³ ;177 ℃的熔融 粘度=395 厘泊)	0	0	0	0	0	30	30	0	0
Polywax TM 2000 蜡	33	33	22	0	0	0	0	0	0
CP Hall 1246 石蜡	0	0	0	0	0	0	0	40	60
Escorez TM E1310LC 增粘剂	33	66	22	0	100	40	0	0	0
Foral TM 105 增粘剂	0	0	0	0	0	0	40	0	0
Piccotac TM 115 增粘 剂	0	0	0	0	0	0	0	40	60
Irganox TM 1010 抗氧 化剂	0	0	0	0	0	0.25	0.25	0.25	0.25
最初粘度(厘泊)	2600	1570	1310	745	570	2020	2080	5700	2710
3 天后粘度(厘泊)	2440	1600	2200	2000	545	1900	1935	6050	3300
SAFT(° F(℃))			184 (84)	190 (87.8)			230 (110)		
低温粘合性*	PT	PT	PT	PT	PT				

*PT 表示出现撕纸。

实施例 10-15：未加增粘剂的 HMA

按聚合物：蜡的重量比 90 : 10 制备以下配方。聚合物 F 按上述制备。用于 HMA-10、HMA-11、HMA-12 和 HMA-13 的聚合物为按 US5272236 的步骤制备的基本上型的乙烯/1-辛烯共聚物。使用的蜡为由 Petrolite, Inc. 提供的 PolywaxTM 2000 乙烯均聚物。

样品通过各组分在带搅拌的热板上熔融一直到制得均匀的混合物来制备。然后将样品冷却。

将聚合物/蜡样的三个小片放在离给定纸板纤维一侧大约 3/8 英寸(1 厘米)的地方。将涂布样品侧的其他纸板片放在顶部。将结构物放在压机中，在 180 °C、大约 500Psi(3.4MPa)压力下保持 15 秒，然后取出并冷却。测试 HMA/纸板结构物的撕纸性。

HMA 组合物的说明以及撕纸试验的结果列入表 4。

表 4

	HMA-10	HMA-11	HMA-12	HMA-13	HMA-14	HMA-15
聚合物密度(克/厘米 ³)	0.87	0.87	0.872	0.86	0.867	0.866
聚合物熔体指数(I ₂ (克/10 分))	1	30	70	70	842	981
聚合物(%(重量))	90	90	90	90	90	90
蜡(%(重量))	10	10	10	10	10	10
纸对白土粘合性--Weyerhaeuser 板*	否	否	是	是	是	是
纸对白土粘合性--SARAN 盒 (Cascade Industries, Canada)*	否	否	是	是	是	
纸对白土粘合性--Mead 纸板*	否	否	是	是	是	是

* “是” 表示在分开纸板/HMA/纸板层板时观测到撕纸；“否” 表示公开时未观测到撕纸。

实施例 16-24： HMA 的 SAFT 评价

用上述步骤制备的聚合物 A、B、D 和 E 以及蜡 2、3 和 4 来制备表 5 所示的配方。将生成的热熔融粘合剂涂布到用于包装食物包装膜卷轴的 20 点纸板盒，例如 SARAN-WRAPTM(道化学公司的商标)以及按盒大小涂布到用于包装 20 点纸板盒的厚纸纸板上。

配方以及代表性的性质列入表 5。

表 5

	HMA-16	HMA-17	HMA-18	HMA-19	HMA-20	HMA-21	HMA-22	HMA-23	HMA-24
聚合物 A(密度=0.875 克/厘米 ³ ;I ₂ =246 克/10 分)	100.0	0	0	0	0	0	0	0	0
聚合物 B(密度=0.897 克/厘米 ³ ;177 °C 熔融粘度=5200 厘泊)	0	100.0	0					0	
聚合物 D(密度=0.883 克/厘米 ³ ;177 °C 熔融粘度=5000 厘泊)	0	0	100.0	0	0	0	0	0	0
聚合物 E(密度=0.893 克/厘米 ³ ;177 °C 熔融粘度=2500 厘泊)	0	0	0	0	0	0	0	100.0	0
聚合物 F(密度=0.893 克/厘米 ³ ;177 °C 熔融粘度=4000 厘泊)	0	0	0	100.0	100.0	100.0	100.0	0	100.0
Polywax TM 2000 蜡	115.0	0	0	0	0	0	0	0	0
CP Hall 1245 石蜡	0	0	0	20.0	20.0	0	0	0	0
蜡 2(密度=0.948 克/厘米 ³ ;177 °C 熔点粘度=350 厘泊)	0	40.0	0		0	0	0	0	0
蜡 3(密度=0.960 克/厘米 ³ ;177 °C 熔粘度=512 厘泊)	0	0	60.0	0	0	0	0	0	0
蜡 4(密度=0.937 克/厘米 ³ ;177 °C 熔融粘度=400 厘泊)	0	0	0	40.0	40.0	100.0	80.0	80.0	80.0
Escorex TM E1310 增粘剂	115.0	0	0	0	0	0	0	0	0
Foral TM 105 增粘剂	0	40.0	40.0	40.0	40.0	80.0	0	0	0
Piccotac TM 115	0	0	0	0	0	0	50.0	50.0	50.0
Kaydol TM 矿物油	0	0	0	0	10.0	0	0	0	20.0
Irganox TM 1010 抗氧化剂	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5
100 克 SAFT 20 点纸板(°C)	120	125	120	95	105	110	110	110	110
100 克 SAFT 纸板盒(°C)	120	130	120	105	105	110	110	110	110
闭模时间(秒)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
开模时间(秒)	25	20	25	30	25	35	25	20	30
177 °C 热熔融粘合剂的粘度(厘泊)	1030	1940	1422	1037	758	865	1275	2740	942
3 天后热熔融粘合剂的粘度(厘泊)	995	1895	1467	920	N/D	800	N/D	2850	930

N/D=未测定

粘合聚烯烃用热熔融粘合剂配方

表 5 中所述的热熔融粘合剂配方 HMA-22 用来说明本发明的热熔融粘合剂在聚烯烃基材粘合中的能力。由道化学公司以 Affinity SM 1300(密度为 0.902 克/厘米³, 熔体指数(I_2)为 30 克/10 分)和 Affinity SM-8400(密度为 0.870 克/厘米³ 和熔体指数(I_2)为 30 克/10 分)提供的基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物的压模板上切取几个 6 英寸(15.2 厘米)× 1 英寸(2.5 厘米)× 0.115 英寸(0.292 厘米)试样。

在第一个实验中, 通过在对流炉中加热 20 分钟或者一直到样品与炉的环境达到热平衡, 将 Affinity SM 1300 的试样表面加热到 80 °C, 将 Affinity SM 8400 的试样表面加热到 60 °C。同样, 将 HMA-22 在热的动物胶中熔融并稳定到 392 °F(200 °C)。将 HMA-22 迅速分散到预热的试样表面上。每类试样中的一个用手指轻压在一起, 然后立即用 5 磅(2.2 千克)辊施加的 5 磅(2.2 千克)力压制。将复合材料冷却到室温。

在第二个实验中, 重复第一个实验, 不同的是试样不预热, 例如将 392 °F(200 °C)的热熔融粘合剂 HMA-22 分散到处于室温的试样上。

用手剥离的方法测试粘合的试样。第一实验的样品显示出很好的粘合性。在所有的情况下, 样品通过 Affinity SM 8400 层按拉伸方式破坏而破坏。第二个实验的样品表明混合方式的粘合性, 在大多数试样上同时存在粘合破坏和内聚破坏。在其余试样上进行的 T-剥离试验证实了这些结果。第一个实验的粘合试样的平均 T-剥离强度为 21.4 ± 2.2 磅/直线英寸(24.7 ± 2.5 千克/厘米)。第二个实验的粘合试样的平均 T-剥离强度为 14.7 ± 0.9 磅/直线英寸(17.0 ± 1 千克/厘米)。

乙烯/ α -烯烃共聚物与乙烯丙烯酸共聚物和乙烯醋酸乙烯酯共聚物的热熔融粘合剂配方

将所述的聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂按所述的数量同时加到保持在约 130 °C、95 转/分下, 使用 200 克混合压延辊的 Haake Rheocord40 混合器中。将各组分混合约 5 分钟, 一直到它们熔融。

乙烯丙烯酸共聚物(EAA)由道化学公司商业提供。己烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA-Elvax210; 28%VA, 200 克/10 分熔体指数)由杜邦公司商业提供。如上所述, 进行粘度、3 天后粘度、开模和闭模时间、500 克

SAFT、100 克 SAFT、100 克 PAFT 和低温模芯试验。

样品 HMA25 由 100.0phr 其密度 0.890 克/厘米³和 350 ° F(177 ° C)熔融粘度为 5000 厘泊的均匀乙烯/1-辛烯共聚物、30.0phr 其密度为 0.960 克/厘米³和 350 ° F(177 ° C)熔融粘度为 300 厘泊的均匀乙烯均聚物、40.0phr ForalTM105 增粘剂、0.3phr IrganoxTM1010 抗氧化剂和 18.9 phr PrimacorTM 5990 乙烯丙烯酸共聚物配制。配方的 350 ° F(177 ° C)熔融粘度为 2775 厘泊、闭模时间为 5 秒、开模时间为 10 秒，100 克 SAFT 为 100 ° C，500 克 SAFT 为 115 ° C，PAFT 为 115 ° C，低温模芯试验表明美国容器公司 1/4 部分纸破坏。

样品 HMA26 由 100.0phr 其密度 0.890 克/厘米³和 350 ° F(177 ° C)熔融粘度为 5000 厘泊的均匀乙烯/1-辛烯共聚物、30.0phr 其密度为 0.960 克/厘米³和 350 ° F(177 ° C)熔融粘度为 300 厘泊的均匀乙烯均聚物、40.0phr ForalTM105 增粘剂、0.3phr IrganoxTM 1010 抗氧化剂和 18.9 phr ElvaxTM 210EVA 配制。配方的 350 ° F(177 ° C)熔融粘度为 3075 厘泊，闭模时间为 5 秒，开模时间为 10 秒，100 克 SAFT 为 100 ° C，500 克 SAFT 为 120 ° C，PAFT 为 125 ° C，低温模芯试验表明美国容器公司 1/4 部分纸破坏。

II. 热熔体压敏粘合剂的粘合实施例粘合剂配方的制备

将所述的聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂按所述的数量同时加到保持在约 130 ° C、95 转/分下，使用 200 克混合压延辊的 Haake Rheocord 40 混合器中。将各组分混合约 5 分钟，一直到它们熔融。

EscorezTM 5300 石油烃树脂是一种埃克森化学公司(休斯敦，得克萨斯)提供的增粘剂。EscorezTM 5300 的密度为 1.09 克/厘米³，重均分子量为 354，数均分子量为 354，Mw/Mn 为 1.43。

IrganoxTM B900 受阻酚抗氧化剂由 Ciba-Geigy 提供。

IrganoxTM 1010 受阻酚抗氧化剂由 Ciba-Geigy 提供。

聚异丁烯由阿莫科公司提供。

测试了实施例 PSA-27 至 PSA-32 的最初粘度和 3 天后粘度(使用 Brookfield 粘度计，在 350 ° F 下测定)、探针粘性、模量(G')和 tgδ 峰

值。配方和测量的性质列入表 6。注意，在模量和 $\text{tg}\delta$ 峰值情况下，所报导的数据由计算机得到的数据图得到的。

正如表 6 说明的，实施例 27、29、30、31 和 32 的粘合剂满足 Dahlquist 标准，表明它们作为常规 PSA 的适用性；实施例 27、29、30 和 31 还满足玻璃化温度为 -20 至 20 °C 的标准。实施例 27 和 28 说明当数均分子量下降，储能模量同样下降的趋势。实施例 29 说明增粘剂的加入使配方的玻璃化温度提高。

双分子量共混物看来得到用混合定律不能预计的极好的性质平衡。特别是，虽然实施例 31 的共混物在 25 °C 下的储量模量(G')处于实施例 27 和 28 之间，但实施例 31 的探针粘性超过实施例 28，这一点表明本发明的共混物提供了增效性质。

正如表 6 中进一步说明的，实施例 27 可用作低温标牌或 PSA 胶带，实施例 24 可用作 PSA 胶带，实施例 30 可用作低剥离标牌或冷冻箱标牌，实施例 31 可用于高剥离标牌或一次性用品应用，实施例 32 可用于 PSA 胶带。

表 6

	PSA-27	PSA-28	PSA-29	PSA-30	PSA-31	PSA-32
聚合物 G (密度=0.867 克/厘米 ³ ; I ₂ =842 克/10 分)	0	100/45.2	0	0	50/22.6	0
基本上线型的乙烯/1-烯共聚物 (密度=0.864 克/厘米 ³ ; I ₂ =13 克/10 分)	100/45.2	0	100/36.9	0	50/22.6	0
Affinity TM EG 8200(0.870 克/厘米 ³ ; I ₂ =5 克/10 分)	0	0	0	100/41.5	0	0
Affinity TM EG 8180(0.863 克/厘米 ³ ; I ₂ =0.5 克/10 分)						50/22.7
基本上线型的乙烯/1-烯共聚物 (0.885 克/厘米 ³ ; I ₂ =克/10 分)						50/22.7
Escorez TM 5300 (Exxon)	100/45.2	100/45.2	150/55.4	0	100/45.2	0
Indopol TM (Amoco)	0	0	0	125/51.9	0	100/45.5
Drakeol TM 34 (Premcor)	20/9.0	20/9.0	20/7.4	0	20/9.0	20/9.1
Duoprime TM 200 (Lyondell)	0	0	0	15/6.2	0	0
Irganox TM B900 (Ciba Geigy)	1/0.5	1/0.5	1/0.4	0	1/0.5	0
Irganox TM 1010 抗氧化剂	0	0	0	1/0.4	0	0
350° F 粘度(厘泊)						
挥针粘性(克)	50	329	153	129	552	0
0 °C 下 G' (达因/厘米 ²)(MPa)	1.26 × 10 ⁷ (1.26 MPa)	1.26 × 10 ⁶ (0.126 MPa)	3.98 × 10 ⁷ (3.98 MPa)	1.78 × 10 ⁶ (0.178 MPa)	5.62 × 10 ⁶ (0.562 MPa)	5.01 × 10 ⁷ (5.01 MPa)
25 °C 下 G' (达因/厘米 ²)	2.00 × 10 ⁶ (0.200 MPa)	3.98 × 10 ⁴ (0.00398 MPa)	1.41 × 10 ⁶ (0.141 MPa)	5.62 × 10 ³ (0.0562 MPa)	7.08 × 10 ³ (0.0708 MPa)	5.89 × 10 ⁶ (0.589 MPa)
50 °C 下 G' (达因/厘米 ²)	3.16 × 10 ³ (0.0316 MPa)	NA	1.78 × 10 ³ (0.0178 MPa)	1.58 × 10 ³ (0.0158 MPa)	3.16 × 10 ⁴ (0.00316 MPa)	2.24 × 10 ⁶ (0.224 MPa)
75 °C 下 G' (达因/厘米 ²)	2.00 × 10 ⁴ (2.00 kPa)	NA	1.58 × 10 ⁴ (1.58 kPa)	7.08 × 10 ³ (0.708 kPa)	3.98 × 10 ⁶ (0.398 kPa)	2.51 × 10 ³ (25.1 kPa)
G' =10 ⁴ 达因/厘米 ² (10kPa)时的温度(℃)	90	32	79	74	57	90
G' =10 ³ 达因/厘米 ² (10kPa)时的温度(℃)	59	21	55	55	43	147
tgδ 峰值(℃)	-12	-21	0	-55	17	0

同样，可用基本上线型的乙烯聚合物与增粘剂和有较低分子量(如用

熔体指数(I_2)为 25 克/10 分表明的)的高密度聚乙烯一起来制备压敏粘合剂。正如下表 7 所示，这样的压敏粘合剂的探针粘性与用在 ScotchTM 搭链上的粘合剂是可比的(368 克)。

表 7

	PSA-33	PSA-34
基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物(密度=0.855 克/厘米 ³ ; I_2 =1 克/10 分)	17.4%	17.4%
HDPE 2455(密度=0.955 克/厘米 ³ ; I_2 =25 克/10 分)	7.5%	
Affinity TM SM 1300(密度=0.902 克/厘米 ³ ; I_2 =30 克/10 分)		7.5%
Escorez TM 1310LC (Exxon)	54.9%	54/9%
Kaydol TM (Witco)	20.7	20.7
Irganox TM 1010 抗氧化剂	0.25	0.25
350 ° F(177 ° C)粘度(厘泊)	42,000	24,650
探针粘性(克)	537	264

III. 特定粘合剂的应用实施例

用标准热熔体共混技术的 Σ 叶片混合器或立式混合器制备以下实施例，并用上述试验方法进行测试。除非另加说明，用于实施例的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物在下表 8 中描述。为了方便起见，按这一方式来说明这些实施例，但决不是打算限制本发明。旨在用于特定用途的粘合剂实施例也应用于其他应用。

表 8

供应商	名称	熔体指数(I_2 , 克/10 分)	密度(克/厘米 ³)	共聚单体
Exxon	Exxpol SLP-0380	20	0.865	丙烯
Exxon	Exxpol SLP-0394	5	0.865	丙烯
Exxon	Exxpol SLP-0397	120	0.885	丙烯
Exxon	Exxpol SLP-0527	125	.901	丁烯
Exxon	Exxpol SLP-0592 Exact 5008	10	0.865	丁烯
Exxon	Exxpol SLP-0599	20	0.865	丁烯
Exxon	Exxpol SLP-0173	3.5	.910	己烯
Exxon	Exxpol SLP-0728 Exact 3031	3.5	.900	己烯
Dow	SM-1300	30	.902	辛烯
Dow	SM-8400	30	.870	辛烯
Dow	EG-8150	0.5	.870	辛烯
Dow	EG-8200	5	.870	辛烯
Dow	EG-8100	1	.870	辛烯
Dow	SM1250	30	.885	辛烯
Dow	DPF 1150-01	0.9	.901	辛烯
Dow	EIP4	28	.868	辛烯
Dow	EIP 5	1	.858	辛烯
Dow	EIP 6	30	.855	辛烯
Dow	EIP 7	200	.870	辛烯
Dow	EIP 8	100	.900	辛烯
Dow	EIP 9	100	.855	辛烯
Dow	EIP 10	** 5000 厘泊	.870	辛烯
Dow	EIP 11	** 5000 厘泊	.890	辛烯
Dow	LDPE 959S	60	.920	辛烯

EIP--实验的基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物,*在反应器中的混合物

** Brookfield 粘度(MI 不可测量)

表 8A: 其他组分

商品名	名称	供应商
增粘树脂		
Escorez 2520	C ₅ /C ₉ 烃类共混物	Exxon
Escorez 5400 (ECR-177)	氢化二环戊二烯	Exxon
Escorez 2520	C ₅ /C ₉ 烃类共混物	Exxon
Escorez 2520	C ₅ 烃类	Exxon
Eastotac H-100	氢化 C ₉	Eastman
Eastotac H-130	氢化 C ₉	Eastman
Sylvatac 1103	松脂酯	Arizona
增塑剂		
	500 环烷属油	Penzoil
	1200 环烷属油	Penzoil
Kaydol	矿物白油	Witco
Parapol 1300	1300 M _w 聚丁烯	Exxon
Benzoflex 352	1,4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯	Velsicol
蜡		
Victory® Amber Wax	*160 ° F 微晶蜡	Petrolite
Castorwax	氢化蓖麻油	Caschem
Okerin® 236 TP	石蜡 155 ° F	Astor Wax
Paraflint H4(HMP Wax)	225 ° F 费托合成油	Moore & Munger
Besquare® 195	195 ° F 微晶蜡	Petrolite
Bareco PX-100	225 ° F 费托合成油	Bareco
改性聚合物		
Kraton® G-1657	13% 苯乙烯、35% 二嵌段苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物	Shell
Elvax 260	28% 醋酸乙烯酯,熔体指数 5	Dupont
Elvax 150	33% 醋酸乙烯酯,熔体指数 44	Dupont
Elvax 410	18% 醋酸乙烯酯,熔体指数 500	Dupont
	*EnBA35%BA,熔体指数 320	
HL-2660	聚酰胺	H.B.Fuller Co.
HL-6088	聚酰胺	H.B.Fuller Co.
Petrothene NA 601	0.903 克/厘米 ³ ,熔体指数 2000 的低密度聚乙烯	Petrolite
Epolene C-15	0.906 克/厘米 ³ ,熔体指数 4200 的聚乙烯	Eastman
Irganox 1010	受阻酚抗氧化剂	Ciba-Giegy

*在该实施例中为名称而不是商品名

无纺结构用粘合剂

用作无纺结构用粘合剂的本发明粘合剂列入下表 9 和 9A。

表 9 的实施例 35-57 表示适用于各种一次性用品组件的无纺结构用粘合剂，这些一次性用品例如是一次性尿布、卫生巾、外科用帘布等，其中通常将体液不渗透的背层粘合到无纺基材上。本发明的一次性用品至少含有两层，其中所述的层中至少一层为体液不渗透的阻挡层，而至少一所述的第二层为体液可渗透的覆盖层，其中至少一层用来发明的粘合剂组合物粘合到至少另一层上。一次性用品也可任选含有至少一层或一种选自吸收剂、织物、弹性材料、超吸收聚合物及其组合的材料。体液覆盖层通常为聚烯烃膜，例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，特别是均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物膜作为卷料。另一方面、阻挡层可通过将热塑性组合物涂布到载体材料例如无纺材料上在线制成。在线形成的膜对于这样的材料有特别的意义，这些材料由于其粘性、不希望的流变性或任何其他限制是不适合成膜的，它使材料不希望制成预先制成的卷料。优选的是，使用 H. B. Fuller 的共同未决 PCT 申请书 No. EP96/00377 (1996 年 1 月 30 日提交) 详细描述的无触点缝模涂布法制成在线阻挡层。

大多数粘合剂的实施例在性质上是压敏的。但是，其中一些实施例，特别是那些含有 Benzoflex 352 或相对高浓度的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物，例如大于约 40%(重量)均匀乙烯/ α -烯烃共聚物的在冷却时是相对不粘的。实施例 NW-44 和 NW-45 冷却时是基本上不粘的，用于无纺织物对无纺织物粘合。按以前提到的“细线和喷涂”试验方法制成和评价粘合。在表 10 中列出涂布条件和产生的剥离结果。

令人吃惊的是，正如表 10 说明的，这些粘合剂组合物有极好的喷涂性质和喷涂粘合强度，即使在涂布温度下的粘度大大高于典型的嵌段共聚物为基础的粘合剂组合物，例如 HL-1280(H. B. Fuller)，一种用于粘合聚烯烃膜的工业标准无纺结构用粘合剂。虽然举例了无纺结构用粘合剂，但推测本发明的粘合剂也适用于弹性连接件、正面带以及多用途无纺应用。

含有均匀乙烯/ α -烯烃共聚物的聚烯烃膜由于与传统的聚乙烯膜相比，其低的劲度和改进的触觉质量，越来越受到欢迎。预计本发明的粘合

剂在含有均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物的膜上甚至有更高的粘合强度。

表 9:无纺结构用粘合剂

组分	4156-77-1	4156-80-1	4156-78-1	5179-10-1	5402-42-1	5402-4-1	HL-1624	HL-1617	HL-1625	NW-44	NW-45	5338-57-2
	NW-35	NW-36	NW-37	NW-38	NW-39	NW-40	NW-41	NW-42 [*]	NW-43 [*]			NW-46
SLP-0592	25.0		25.0									
SLP-0599		25.0										
EIP 6				17								
DPF-1150.01				3								
XUR 5990100					22							20
EIP 4												
EIP 7						40						
EG 8200							16	12	12			
0.87 克/厘米 ³ / 2200 MI ^{**}										50		
0.86 克/厘米 ³ / 200 MI ^{**}											70	
Escorez 2520 (Exxon)	25.0	25.0										
Excorez 5320 (Exxon)					55							55
Escorez 5400 (Exxon)	49.0	49.0	49.0	55		50	55	56.8		50	30	
Escorez 2596									56.8			
500 环烷属油					23	10	27	28	28			
Kaydol				25								25
Benzoflex 352 (Velsicol)			25.0									
Irganox 1010	1.0	1.0	1.0				.2	.2	.2			
粘度 @ 250°F (厘泊)	150,000	78,000	110,000					8,175	8,400			
@ 275°F (厘泊)	81,000	42,000	65,000				13,900	4,375	4,640			
@ 300°F (厘泊)	48,000	24,500	40,000	7650			8,000	2,600	2,740			
@ 325°F (厘泊)	29,500	15,000	25,000	5000	8425	3733	4,890	1,996	1,710			4395
@ 350°F (厘泊)	19,000	9,375	17,500				3.095		1,135			

**** 道化学化司提供的基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物;所有的数量以 pph 表示;*表示的实施例还含有 2%(重量)Paraflint C-80**

表 9-A

参考#	NW-47	5179-22-2 NW-48	5338-53-1 NW-49	5402-18-2 NW-50	5338-53-2 NW-51	对比例 B
EIP 5		10	6	14		
DPF 1150.01			6			
EIP 4					25	
Rextac 2385 (Rexene)						25
EIP 10	30					
EIP 11	30			6		
ECR 177		65	60	62	55	
Escorez 5320	40			18		55
Kaydol		25	23		20	20*
Visc @ 300F	4300					1025
Visc @ 325F		3250	5500	20500	8813	

所有的数量为重量百分数。

* 表示的对比例 B 用 500 环烷属油代替 Kaydol 油

表 10:无纺结构粘合结果

实施例	粘合剂温度 (°F(℃))	空气压力 (psi (MPa))	螺旋喷涂剥离(克/ 英寸(克/厘米))	细线剥离(克/ 英寸(克/厘米))	说明
NW-35	350(177)	30(0.21)	210(40)	340(160)	破坏性粘合
NW-36	300(149)	26(0.18)	190(20)	211(40)	破坏性粘合
NW-38*	275(135)		126(12)	55(5)	内聚破坏,低涂布温度
NW-39	325(163)	28(0.19)	162(19)	203(27)	破坏性粘合
NW-40	300-325(149-163)		116(19)	64(7)	
NW-41	275-300(135-149)	15(0.10)	140(55)	125	
NW-42	275(135)	6(0.041)	125(49)	115	
NW-43	300(149)	7(0.048)	125(49)	115	
NW-44	300(149)	7(0.048)	79(9)	123(15)	
NW-45	not tested				
NW-46	325(163)	15(0.10)	142(18)	125(18)	
NW-47	300(149)	12(0.083)	31(7)	82(21)	
NW-48	300-325(149-163)		107(14)	59(10)	很软
NW-49	300(149)		151(36)	103(17)	
NW-50	325(163)	15(0.10)	184(32)	235(76)	破坏性粘合
NW-51	325(163)		129(21)	160(51)	
对比例 B	300(163)		35(20)	6(3)	
对比例 A-HL-1280	275(135)	15(0.10)	95** (37)	175** (69)	(**操作平均值)

* NW-37 未测试

热稳定性试验

测试了实施例 NW-41 至 NW-45 压敏粘合剂的热稳定性。结果列入下表 11。用这些热稳定性结果作为例证，本发明的粘合剂相对于嵌段共聚物为基础的粘合剂组合物的粘度稳定性有很大的改进。

表 11:热稳定性试验(300°F(149 °C)下 Brookfield 粘度(厘泊))

粘度	0	24 小时	48 小时	72 小时	96 小时	200 小时	δ_{96}	δ_{200}
HL 1280	2645	2425	2310	2065	1990	-	-25	-
(HL-1624)								
NW-41	9950	9900	9825	10200	10350	10450	4.0	5.0
(HL-1617)								
NW-42	2735	2540	2515	2650	2560	2750	-6.4	0.5
(5576-3-3)								
NW-43	9575	9550	9525	9475	9800	9400	2.3	-1.8
(HL-1625)								
NW-44	2300	2320	2130	2450	2440	2385	6.1	3.7

定位用粘合剂

定位用粘合剂在性质上通常是压敏的，它夹在女用卫生巾朝向衣服的表面与隔离纸之间。使用时，去掉隔离纸，用定位用粘合剂将卫生巾固定到内衣上。有关定位用粘合剂的技术现状可在 US4136699、5149741 和 4704110 中找到。用作定位用粘合剂的压敏粘合剂以及它们的代表性性能列入下表 12。

表 12:定位用粘合剂

	52	53	54
SLP-0592	25.0	20.0	20.0
SLP-0597	49.0	5.0	5.0
Eastotac H-130	49.0	49.0	--
ECR-177	--	--	49.0
Kaydol Oil	25.0	25.0	25.0
Irganox 1010	1.0	1.0	1.0
对棉花的最初 T 剥离(1 密耳)	365 克(5)	298 克(16)	172 克(23)
对棉花的最初 T 剥离(2 密耳)	478 克(19)	406 克(13)	216 克(26)

(95%置信区间)**PSA 的其他应用**

本发明的粘合剂除无纺用品和个人护理产品外还可用作其他工业的粘合剂。例如，实施例 55-58 为用于粘合硬质聚烯烃容器(午餐肉盒)和瓶标签应用的包装用 PSA 配方。实施例 55-56 说明使用嵌段共聚物，特别是小浓度嵌段共聚物与主要的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物组合的实用性。

实施例 59 为现场发泡的衬垫的一个实施例，其中组合物起粘合、密封和衬垫等多功能作用。

实施例 60 和 61 为捕鼠粘合剂，它相对现有技术大幅度节省了费用。通常，这一应用的嵌段共聚物为基础的粘合剂含有约 5 至约 20%(重量)嵌段共聚物。将粘合剂组合物覆盖容器例如盒的底面，随后放上诱饵构成陷阱。常常将一种添加剂直接加到粘合剂中，用来吸引老鼠，不需要用户提供诱饵。本粘合剂对捕住老鼠有高的粘性和内聚强度。

各种其他的 PSA 实施例以及代表性的性能列入下表 13：

表 13:另外的压敏粘合剂实施例

参考# 组分 商品名	(4230-44-1) 实施例 55	(4230-40-1) 实施例 56	(4230-39-1) 实施例 57	(4230-39-2) 实施例 58	(4156-80-2) 实施例 59	(4231-1-1) 实施例 60	(4231-1-2) 实施例 61
SLP-0592	9.0	11.7	15.0	14.6			10.0
SLP-0599					30.0	10.0	
Kraton TM G-1657 (Shell)	6.0	2.9					
Eastotac TM H-100 (Eastman)	42.5	41.5	42.5	41.5			
ECR-177-Exxon)						44.0	
Escorez TM 1310 (Exxon)							44.0
500 油 (环烷属)	37.5	39.0	40.0	39.0			
1200 油 (环烷属)						45.0	45.0
Kaydol Oil					40.0		
Microwax 160	5.0	4.9					
Castor Wax			2.5	4.9			
Parafin 155					30.0		
Irganox 1010						1.0	1.0
粘度 @ 250° F (121 °C)		6275 厘泊					
@ 275 °F(135 °C)		3810					
@ 300 °F(149 °C)		2415					
@ 325 °F(163 °C)		1600					
@ 350 °F(177 °C)		1112					

所有百分数为重量百分数

含有均匀的乙烯/α-烯烃共聚物和 EVA 的粘合剂配方：

本发明的粘合剂除均匀的乙烯/α-烯烃共聚物外，还可含有一种或多种乙烯醋酸乙烯酯共聚物。特别是，假如均匀的乙烯/α-烯烃共聚物与 EVA 有相容性，那么含有这样的聚合物组合的粘合剂例如可用于装订应用以及热熔点粘合剂在涂布后迅速失去表面粘性，以确保在修边刀上不留粘合剂。此外，这一相容性使得调整适应各种涂布设备的固化时间变得容易。含有 18-33%(重量)醋酸乙烯酯含量的 EVA 的热熔融粘合剂配方的代表以及它们的代表性性能列入下表 14：

表 14:含有均匀的乙烯/α-烯烃共聚物和 EVA 的粘合剂

参考# 商品名 组分	4036-41-1 实施例 62	4036-41-2 实施例 63	4036-41-3 实施例 64	4036-41-4 实施例 65	4036-41-5 实施例 66	4036-41-6 实施例 67	4036-41-7 实施例 68
SLP-0380	40.0	40.0	40.0	40.0	30.0	30.0	30.0
Eastotac H-100							
	39.5	39.5	39.5	39.52	59.5	59.5	59.5
Parafin 155	20.0						
Irganox 1010	.5	.5	.5	.5	.5	.5	.5
Elvax 260(28%醋酸 乙烯酯)		20.0			10.0		
Exvax 150(33%醋酸 乙烯酯)				20.0		10.0	
Elvax 410(18%醋酸 乙烯酯)			20.0				10.0

所有数量为重量百分数

装订用粘合剂

已发现某些所要求的粘合剂特别适用于制版工业作为装订用粘合剂。下表 15 中所列目标性质范围可用本发明的粘合剂达到。

表 15: 目标装订性质

	350° F 粘度	100 克剥离	冷龟裂	环境范围*	拉伸
适用	< 10,000 厘泊	> 120° F(49 °C)	< 40° F(4.4 °C)	> 80° F(27 °C)	> 350 psi (2.4 MPa)
良好	< 8,000 厘泊	> 130° F(54 °C)	< 30° F(-1 °C)	> 100° F(38 °C)	> 500 psi (3.4 MPa)
极好	< 6,000 厘泊	> 140° F(60 °C)	< 20° F(-7 °C)	> 120° F(49 °C)	> 600psi (4.1 MPa)

* 环境范围规定为 100 克剥离和冷龟裂之间的差

代表性装订用粘合剂和它们的代表性性能列入下表 16A 和 B。

作为表 16A 和 B 的例证，对于装订应用来说，优选使用这样的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物：其密度为 0.870 克/厘米³或更小，相对低的熔体指数，例如 10-20 克/10 分，浓度为 30%(重量)或更低。为了降低粘合剂组合物的粘度，优选将熔体指数为 100-2000 克/10 分的第二种均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物与低熔体指数的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物共混。令人吃惊的结果是，用这种低密度的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物可制备没有耐热性损失的粘合剂。对于装订应用来说，微晶蜡是优选的蜡，特别是当与极性增粘剂组合时，例如松脂酯、松脂酸、氢化松脂酯、萜烯树脂、苯乙烯萜烯、萜烯酚类及其混合物。

表 16A:装订用粘合剂

组分	4036-43-1	4036-43-2	4036-49-1	4036-49-2	4036-49-3				
	实施例 69	实施例 70	实施例 71	实施例 72	实施例 73	实施例 74	实施例 75	实施例 76	实施例 77
SLP-0380	40.0	35.0	40.0	20.0		15.0	15.0		
SLP-0397				20.0	40.0	20.0	20.0		
SLP-0527								25.0	20.0
SLP-0592								10.0	15.0
Eastotac H-100	39.5	39.5	34.5	34.5	34.5	44.5		44.5	44.5
Eastotac H-130							44.5		
HMP Wax (费托合成 油 225mp)	20	25.0	12.5	12.5	12.5	20.0	20.0	20.0	20.0
Irganox 1010	.5	.5	.5	.5	.5	.5	.5	.5	.5
Paraffin 155			12.5	12.5	12.5				
PAFT (° F(° C))	140(60)	138(59)	112(44)	112(44)	105(41)	128(53)	139(59)	141(61)	147(64)
SAFT(° F)	193(89)	194(90)	173(78)	173(78)	174(79)	192(89)	191(88)	199(93)	197(92)
冷龟裂 (° F)	10(-12)	20(-7)	5(-15)	15(-9)	25(-3.9)	20(-7)	30(-1)	45(7.2)	30(-1)
极限拉伸 (psi)				510(3.4 MPa)			526	697 (4.8 MPa)	606(4.1 MPa)
粘度@ 350° F(177 ℃)(厘泊)	32,000	20,100	26,200	14,500	6,675	10,350	11,800	8562	12,875

所有数量为重量百分数

表 16B:装订用粘合剂

组分	实施例 78	实施例 79	实施例 80	实施例 81	实施例 82	实施例 83	实施例 84	实施例 85
0.87 克/厘米 ³ / I ₂ =10 克/10 分**	14							
0.864 克/厘米 ³ / I ₂ =14 克/10 分**	14	22.5	25	25	25	25	25	20.5
0.873 克/厘米 ³ ; I ₂ =2200 克/10 分**		10						
0.864 克/厘米 ³ ;Melt 177 °C 粘度=10000 厘 泊			10	10	10	10	10	15
Paraflint H4	25	25						11
Escorez 5400	46.5							21+21*
Eastatac								
H-100-R		42.5	39.5	29.5	24.5	20		
195°F Microwax			25	25	25	25	25	11
Nirez 2019				10	15	19.5	39.5	
Irganox 1010	.2	.5	.2	.2	.2	.2	.2	.5
Irganox 1076	.3		.3	.3	.3	.3	.3	
冷龟裂(°F(°C))	25(-3.8)	10(-12)	-5(-21)	0(-18)	5(-15)	5(-15)	5(-15)	10(-12)
环境范围(°F(°C))	115.6(46)	132(56)	138(59)	139(59)	132.5(56)	128.5(54)	127(53)	128(53)
100 克剥离(°F(°C))	140(60)	142(61)	133(56)	139.2(60)	137.5(59)	133.8(57)	132(56)	138(59)
粘度@ 350°F(177 ℃)(厘泊)	9250	4750	7215	7325	7825	7625	7440	5900
极限拉伸 (psi(MPa))	591(4.07)	561(3.87)	369(2.54)	403(2.78)	408(2.81)	429(2.96)	542(3.74)	366(2.52)

* Escorez 5615

**基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物;均匀的乙烯/1-辛烯共聚物(都由道化
学公司提供)所有的数量为重量百分数。

外壳和纸板盒密封用粘合剂

本发明的热熔融粘合剂特别适用作外壳和纸板盒密封用粘合剂。外壳和纸板盒密封的代表性粘合剂及其代表性性能列入下表 17。表 17 说明将低浓度均匀的乙烯/α-烯烃共聚物与第二种聚乙烯共混的实用性，它们使低温性能和耐热性得到改进。

表 17: 外壳和纸板盒密封用粘合剂

	4056-43-1 实施例 53	4056-46-1 实施例 54	4056-60-1 实施例 55	4056-65-1 实施例 56	4056-65-2 实施例 57	4056-65-3 实施例 58	4056-65-4 实施例 59	HL 7400
Eastotac H-100 (Eastman)	50	50	35	35	35	35	35	30
SLP-0599	12				10			
SM-8400			10					
SLP-0380				10				
SLP-0738						10		
Epolene C-15 (Eastman)	20	32	50	50	50	50	60	
Paraflint H-4	18	18	5	5	5	5	5	
Petrothene NA601								70
粘度@ 350(°F(177 °C)) (厘泊)	1325	1800	2025	2900	2800	7600	730	2025

粘合性测试:

室温	1	4	1	1	1	1	1	1
40°F(4.4 °C)	2	4	1	1	1	1	4	4
0°F(-18 °C)	4	4	1	3	3	1	4	4
PAFT(°F(°C))	147(64)	88(31)	138(59)	120(49)	130(54)	138(59)	110(43)	105(41)
SAFT(°F(°C))	192(89)	197(92)	190(88)	190(88)	190(88)	190(88)	190(88)	197(92)

所有数量为重量百分数

1=全部纤维撕裂,2=薄层纤维撕裂,3=部分纤维撕裂,4=无纤维撕裂

HL7400,商业外壳和纸板盒密封(HB Fuller)

包装用粘合剂

本发明的热熔融粘合剂适用于各种包装应用。它们在这些应用取得成功的原因部分在于使用主要的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物，可达到耐热性(PAFT/SAFT)和低温性能良好的平衡。下表 18A、B 和 C 列出用于各种包装应用的各种粘合剂组合物以及它们的各种性能。

正如表 18A、B 和 C 说明的，对于高性能的包装应用来说，所用的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物的密度为 0.87 克/厘米³或更小，熔体指数(I_2)为约 500 克/10 分或更小，使用的浓度为约 30 至 45%(重量)。优选的是，均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物与 25-45%(重量)高熔点蜡和 20-50%(重量)高熔点树脂一起使用。实施例 101 说明均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物与 EnBA 的相容性。据推测这一组合适用于进一步改进低温粘合性和热稳定性以及改进与非极性增粘树脂的相容性。

表 18A: 包装用粘合剂

	5342-56-1 实施例 86	5342-56-2 实施例 87	5342-56-3 实施例 88	5342-56-4 实施例 89	5342-56-5 实施例 90	5342-60-1 实施例 91	5342-60-2 实施例 92	5342-60-3 实施例 93
Dow SM-8400	20	20	22.5	22.5	18	20	20	18
Paraflint H-4	20	25	20	25	17	15	10	10
Eastotac H-100	60	55	57.5	52.5	65	65	70	72
Irganox 1010	.25	.25	.25	.25	.25	.25	.25	.25
粘度@ 350°F(177 °C) (厘泊)	151	1270	2280	1140	2315	1865	2705	---
PAFT(°F(°C)	158.5(70)	159(71)	152(67)	157.8(70)	153.8(68)	163(73)	153.7(68)	153(67)
SAFT(°F(°C)	188.2(87)	192.8(89)	192.6(89)	199.8(93)	185.8(85)	186.4(86)	170.4(77)	160.8(72)
粘合性测试*:								
70°F(21 °C)								
白土涂层表面	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
未涂表面	85%	98%	98%	75%	100%	83%	80%	10%
30°F(-1 °C)								
白土涂层表面	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
未涂表面	0%	100%	100%	15%	70%	50%	5%	0%

所有的数量为重量百分数

*对 MEAD Carrier-kote 的粘合(高湿强度),两次粘合平均---百分纤维撕裂

表 18B: 包装用粘合剂

参考#	5342-52-1	5342-52-2	5342-52-3	5342-52-4	5342-53-1	5342-53-2	5709-26-1	5709-26-3	5709-26-5
	实施例 94	实施例 95	实施例 96	实施例 97	实施例 98	实施例 99	实施例 100	实施例 101	实施例 102
Affinity™ SM-8400	25	28	30	35	30	35	10	10	10
0.87 克/厘米 ³ I ₂ =200 克/10 分 **							15		
EVA(18%VA, 400MI)									15
EnBA(35%BA ,320MI)								15	
Paraflint H4	20	25	20	20	25	25	25	25	25
Eastotac H-100-R	55	47	50	45	40 45	40	50	50	50
Irganox 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
粘度 @ 350 °F(177 °C)	3680 厘泊	4370 厘泊	5220 厘泊	8680 厘泊	4480 厘泊	7700 厘泊	1250 厘泊	1030 厘泊	840 厘泊
剥离(°F)	158.5 ± 2.72	155.8 ± 5.1	160.2 ± 5.6	154.8 ± 3.3	156.5 ± 2.9	159.6 ± 5.2	151.6 ± 2.0	156.5 ± 2.9	148.8 ± 1.7
剪切(°F)	186.4 ± 2.99	194.4 ± 2.4	188.0 ± 1.76	189.2 ± 5.6	194.8 ± 2.2	193.8 ± 2.39	196.2 ± 1.6	194.8 ± 2.2	195 ± 2
浊点(°C)	101	103	102	104	106	102	90	95	95
开模时间(°C)	75.5	76.1	71.5	78.2	78.1	77.3		78.1	77.3
固化温度(°C)	61.1	66.3	66.7	63.7	66.1	68.4		66.1	68.4
粘合试验									
70°F(21 °C)	95% FT	95% FT	100% FT	100% FT	98% FT	99% FT	100% FT*	100% FT*	100% FT*
30°F(-1 °C)	40% FT	80% FT	75% FT	90% FT	85% FT	95% FT	100% FT*	100% FT*	100% FT*

对 Mead Carrier-kote 高湿强度纸板的粘合(两次粘合平均);*重复使用的

Clay Coated Boardstock(正面/反面),40°F(4.4 °C)而不是30°F(-1 °C);道化学公司提供的基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物。**

表 18C:包装用粘合剂

参考 [#]	实施例 100	实施例 101	实施例 102	实施例 103	实施例 104
0.870 克/厘米 ³ I ₂ =500 克/10 分**	37.3	29.9	39.9		
0.873 克/厘米 ³ I ₂ =2200 克/10 分**				35	35
Affinity TM EG-8200				5	5
0.890 克/厘米 ³ I ₂ =500 克/10 分**		7.5			
Sylvatac 1103					10
Eastotac H-130-R	29.9	29.9	29.9		
Eastotac H-100-R				25	29.7
Bareco PX-100			29.9		
Parafin H4	32.4	32.4		29.7	
Paraffin 155				5	20
Irganox 1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
粘度@ 350°F(177 °C)	793 厘泊	810 厘泊	961 厘泊	1056 厘泊	1386 厘泊
100 克剥离(°F(°C))	131(55.0)	130(54.4)	138(58.9)	119(48.3)	108(42.2)
500 克剪切(°F(°C))	198(92.2)	203(95.0)	200(93.3)	199(92.8)	146(63.3)
开模温度(°C)				191	138
固化温度(°C)				124	117
浊点				205	140
粘合试验:					
-40°F(-40 °C)	87% FT	50% FT	78% FT	68% FT	84% FT
0°F(-17 °C)	81% FT	53% FT	80% FT	67% FT	67% FT
40°F(4.4 °C)	88% FT	73% FT	88% FT	93% FT	92% FT
70°F(21 °C)	100% FT	91% FT	98% FT	95% FT	87% FT
102°F(38.9 °C)	99% FT	96% FT	99% FT	100% FT	100% FT

粘合坚硬的波纹纸, 调湿 48 小时

均匀的乙烯/α - 烯烃共混物和油的共混物

均匀的乙烯/α - 烯烃共聚物可与大量油相容, 特别是当共聚物的密度小于 0.880 克/厘米³, 熔体指数(I₂)为 30 克/10 分或更小时。下表 19A-E

列出均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物与油的各种共混物及其代表性的性能:

表 19A:油与密度 0.902 克/厘米³ 和 I₂30 克/10 分的基本上线型
的乙烯/1-辛烯共聚物的共混物

组分	33-3	33-4	33-5	33-9	33-10	33-11
	实施例 105	实施例 106	实施例 107	实施例 108	实施例 109	实施例 110
Affinity TM SM-1300	25	20	17.5	30	35	40
Kaydol Oil	70	70	70	70	70	70
油%(重量)	73.7	77.7	80	70	66.7	63.6
油浸出否?	是	是	是	是	是	是

表 19B:油与密度 0.870 克/厘米³, I₂30 克/10 分的基本上线型
的乙烯/1-辛烯共聚物的共混物

组分	33-12	33-13	33-14*	33-15
	实施例 111	实施例 112	实施例 113	实施例 114
Affinity TM SM-8400	25	30	35	40
Kaydol Oil	70	70	70	70
油%(重量)	73.7	70.0	66.7	63.6
油浸出否?	是	是	否	否

表 19C:油与密度 0.868 克/厘米³, I₂0.5 克/10 分的基本上线型
的乙烯/1-辛烯共聚物的共混物

组分	22-1	22-2	22-3*	22-4
	实施例 115	实施例 116	实施例 117	实施例 118
Affinity TM EG-8150	7	10	15	20
Kaydol Oil	70	70	70	70
油%(重量)	90.9	87.5	82.3	77.8
油浸出否?	是	是	否	否

*表示达到无浸出共混物的最低聚合物量

表 19D:油与密度 0.865 克/厘米³, I₂10 克/10 分的均匀线型
乙烯/1-丁烯共聚物的共混物

参考 [#] 组分商品名	51-1 实施例 119	51-2 实施例 120	51-3 实施例 121	41-1b [*] 实施例 122	41-2b 实施例 123	41-3b 实施例 124
SLP-0592	15	20	25	30	35	40
Kaydol Oil	70	70	70	70	70	70
油%(重量)	82.3	77.8	73.7	70.0	66.7	63.6
油浸出否?	是	是	是	否	否	否

表 19E:油与密度 0.865 克/厘米³, I₂5 克/10 分的均匀线型
乙烯/丙烯共聚物的共混物

参考 [#] 组分商品名	51-4 实施例 125	51-5 实施例 126	51-6 实施例 127	41-4b [*] 实施例 128	41-5b 实施例 129	41-6b 实施例 130
SLP-0394	15	20	25	30	35	40
Kaydol Oil	70	70	70	70	70	70
油%(重量)	82.3	77.8	73.7	70.0	66.7	63.6
油浸出否?	是	是	是	否	否	否

*表示无浸出共混物的最低聚合物量

表 19A-E 中的实施例 105-130 说明均匀的乙烯/ α -烯烃共聚物，特别是密度小于 0.880 克/厘米³、熔体指数(I₂)为 30 克/10 分的均匀乙烯/ α -烯烃共聚物有很大的保油能力。这些富油的共混物具有象凝胶的特性，适用于表皮固定用粘合剂，特别是当与固体和/或液体增粘树脂组合时。表皮固定用粘合剂可用缝模涂布、丝网印刷和喷涂法涂布到制品上。粘合剂发泡来改变柔量和粘合性质也是预期的。这些凝胶状组合物预计在各种非粘合应用中有大的实用性。

含有均匀乙烯/ α -烯烃共聚物和聚酰胺的粘合剂

本发明的粘合剂还可含有一种或多种聚酰胺。含有均匀乙烯/ α -烯烃共聚物和聚酰胺的代表性热熔融粘合剂以及它们的代表性性能列入下表 20A 和 B。

实施例 131-143 得到透明单一相粘合剂组合物，说明均匀乙烯/α-烯烃共聚物与聚酰胺的相容性。所有的配方最初都有适中的高粘性。实施例 133、134、135 和 136 甚至在受热 72 小时后仍保持中等的粘性。意想不到的是，高软化点的聚酰胺无损于压敏性。因此，可加入聚酰胺，通过提高耐热性、抗蠕变性和/或耐增塑剂性来提高 PSA 的性能。

表 20A:含有均匀乙烯/α-烯烃共聚物/聚酰胺共混物的粘合剂

组分	13-1 实施例 131	13-2 实施例 132	13-3 实施例 133	13-4 实施例 134	14-1 实施例 135	14-2 实施例 136	26-1 实施例 137	26-2 实施例 138
Affinity TM EG-8200	25	30	25	25	30	30		
Affinity TM EG-8150							25	30
Kaydol Oil	30	35	30	30	35	35	30	35
Eastman H-130	55	45	45	45	35	35	30	20
聚酰胺 HL-6088			10		10		15	15
聚酰胺 HL-2660				10		10		
Irganox 1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
粘度@350°F (177 °C)(厘泊)	13000	20050	18600	17100	32150	30200		
凝胶	未测试	未测试	无	无	无	无	未测试	未测试
表皮	“	“	无	稍有	无	稍有	“	“
颜色	“	“	琥珀色	深琥珀色	琥珀色	深琥珀色	“	“
分离	“	“	否	否	否	否	“	“

表 20B:含均匀乙烯/α -烯烃共聚物/聚酰胺共混物的粘合剂

组分	38-1	44-1	44-2	44-3	44-4
	实施例 139	实施例 140	实施例 141	实施例 142	实施例 143
EIP #4	35	25	20	15	22.5
Kaydol Oil	25	25	25	25	25
Eastotac H-100	40	40	40	40	37.5
聚酰胺 HL-2660 (H.B. Fuller)		10	15	20	15
粘度@ 350°F(厘泊)	22500	9600	6400	3480	9000
外观(熔融的)	透明	混浊	混浊	混浊	混浊
指压粘性	高	高	高	高	高
最初粘性 (阻值)	高	高	高	高	未测
140°F(60 °C)老化 24 小时的粘性	中等	高	高	高	未测
分离	无	无	无	稍有	无
凝胶	无	无	无	凝胶	无
炭	无	中等	中等	中等	中等

绝缘粘合

本发明的粘合剂还适用于绝缘粘合。下表 21 列出这些配方代表性实施例及其代表性性能：

表 21: 绝缘粘合用热熔融粘合剂

	实施例 144	实施例 145
0.890 克/厘米 ³ ; I ₂ =2200 克/10 分**	69.5	
0.890 克/厘米 ³ ; I ₂ =200 克/10 分**		30.5
Eastotac H-130R	30.0	44.5
Escorez 5400		
聚丁烯 M _w 1300		10.0
Benzoflex 352		10.0
Irganox 1010	0.5	0.5
粘度@ 350°F(177 °C)	2680 厘泊	1975 厘泊
SAFT(°F(°C))	182(83)	166(74)
PAFT(°F(°C))	126(52)	132(56)
开模时间	小于 20 秒	小于 30-45 秒

** 道化学公司提供的均匀乙烯/1-辛烯共聚物

作为例证而不是作为限制，提供了上述实施例。熟悉本专业的技术人员应当理解，本发明的热熔融粘合剂可很容易适用于各种应用。因此，本发明应根据以下权利要求书的范围来确定。