



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492560 B

(45)授权公告日 2019.04.05

(21)申请号 201480047298.X

(72)发明人 K·斯特费尔 K·M·法里斯

(22)申请日 2014.07.11

(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

申请公布号 CN 105492560 A

11313

(43)申请公布日 2016.04.13

代理人 郝文博

(30)优先权数据

61/957,778 2013.07.11 US

(51)Int.Cl.

C09J 11/08(2006.01)

C09J 123/08(2006.01)

C09J 153/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.26

(56)对比文件

US 2006/0135694 A1, 2006.06.22, 权利要求1-16, 说明书第[0036]、[0043]、[0045]、[0046]-[0048]、[0050]、[0051]、[0053]段.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/046283 2014.07.11

US 4712808 A, 1987.12.15, 说明书第2栏, 第4栏.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/006648 EN 2015.01.15

审查员 杨芳

(73)专利权人 波士胶公司

地址 美国威斯康星州

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

展示低粘连力的包含氢化苯乙烯嵌段共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的热熔性粘合剂

(57)摘要

热熔性粘合剂包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氢化苯乙烯嵌段共聚物、黏性树脂和液体增塑剂。优选的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有按重量计8%-28%之间的乙酸乙烯酯含量, 和优选的氢化苯乙烯嵌段共聚物是具有约30%苯乙烯含量且基本上无二嵌段(diblock)的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯。热熔体当作为构造粘合剂(construction adhesive)用于一次性无纺织制品时提供极好的剥离强度。当使用在低定量(basis weight)无纺织物上时, 也可以被配制展示极低的渗透和粘连特性。

1. 热熔性粘合剂组合物, 其包括如下组分的掺和物:
按重量计5%到40%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;
按重量计30%到70%的黏性树脂;
按重量计2%到20%的氢化苯乙烯嵌段共聚物, 其中所述氢化苯乙烯嵌段共聚物具有按重量计25%到35%的苯乙烯含量;
按重量计2%到40%的液体增塑剂; 和
按重量计0%到5%的稳定剂;
其中所述组分按重量计总计为所述组合物的100%, 且所述组合物的粘度在325°F等于或小于20,000厘泊;
其中所述组合物在室温下是非黏性的并且所述组合物具有在25°C大于 1×10^6 达因/cm²的储能模量。
2. 权利要求1所述的组合物, 其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有大于5g/10分钟的熔体指数。
3. 权利要求1所述的组合物, 其包括按重量计10%到30%的所述增塑剂。
4. 权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物在325°F具有等于或小于15,000厘泊的粘度。
5. 权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物在325°F具有等于或小于10,000厘泊的粘度。
6. 权利要求1所述的组合物, 其中所述氢化苯乙烯嵌段共聚物具有按重量计小于30%的二嵌段含量。
7. 权利要求1所述的组合物, 其中所述氢化苯乙烯嵌段共聚物基本上没有二嵌段含量。
8. 权利要求1所述的组合物, 其包括按重量计7%到20%的所述氢化苯乙烯嵌段共聚物。
9. 权利要求1所述的组合物, 其中所述黏性树脂具有等于或大于90°C的软化点。
10. 权利要求1所述的组合物, 其中所述黏性树脂具有95°C到140°C的软化点。
11. 权利要求1所述的组合物, 其中所述黏性树脂具有95°C到130°C的软化点。
12. 权利要求1所述的组合物, 其具有按重量计40%到65%的所述黏性树脂。
13. 权利要求1所述的组合物, 其具有按重量计45%到60%的所述黏性树脂。
14. 权利要求1所述的组合物, 其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯含量是按重量计8%到28%。
15. 权利要求1所述的组合物, 其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯含量是按重量计8%到18%。
16. 权利要求1所述的组合物, 其中所述液体增塑剂选自矿物油和液体聚丁烯。
17. 权利要求1所述的组合物, 其进一步包括按重量计上至10%的蜡, 所述蜡选自石油蜡、微晶蜡、低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、合成蜡和聚烯烃蜡。
18. 权利要求1所述的组合物, 其包括按重量计2%到17.4%的所述氢化苯乙烯嵌段共聚物。
19. 一种层压制品, 其包括第一层无纺织材料和第二层无纺织材料, 两者用权利要求1所述的粘合剂组合物粘合在一起。

20. 一种层压制品，其包括第一层无纺织材料和第二层膜材料，两者用权利要求1所述的粘合剂组合物粘合在一起。

21. 权利要求20所述的层压制品，其中所述膜包括聚乙烯膜、聚丙烯膜、乙烯-丙烯共聚物膜或类似布的覆膜材料。

22. 包括权利要求1所述的粘合剂组合物的制品。

23. 权利要求22所述的制品，其包括一次性尿布、卫生棉、床垫、绷带、手术单、胶带、标签、塑料片、无纺织片、纸片、纸板、书、滤纸或者包装。

24. 一种制作层压制品的方法，其包括如下步骤：

在第一方向输送第一衬底；

在所述第一方向输送第二衬底，所述第二衬底与所述第一衬底间隔开；

将权利要求1所述的粘合剂组合物施用至所述衬底之一或二者；并且

将所述衬底压在一起，以形成所述层压制品。

25. 权利要求24所述的方法，其中所述第一衬底或第二衬底包括聚乙烯膜、聚丙烯膜、乙烯-丙烯共聚物膜或类似布的覆膜材料或无纺织材料。

26. 权利要求24所述的方法，其中所述第一衬底和第二衬底中的至少一个是弹性的。

27. 权利要求24所述的方法，其中所述粘合剂以纤维的形式连续或间歇地施用。

28. 权利要求24所述的方法，其中所述粘合剂以珠、点或膜的形式连续或间歇地施用。

展示低粘连力的包含氢化苯乙烯嵌段共聚物和乙烯-乙酸乙 烯酯共聚物的热熔性粘合剂

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及热熔性粘合剂，并且更具体地涉及包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氢化苯乙烯嵌段共聚物、黏性树脂和液体增塑剂的热熔性粘合剂。

[0003] 历史上，粘合剂配方设计者已努力给予其产品低粘度、快固化速度、超强黏着力和减少的冷流和/或粘连(blocking)。使用传统原料和配制技术，许多这些特性是相互排斥的。本发明详述了热熔体配方设计者可以给予其产品低粘度、快固化速度、超强黏着力和减少的冷流/或粘连而不折损其他特性的一种新颖的方法。

[0004] 用于层压制品(laminate)薄和/或多孔衬底比如用在构造一次性尿布中的非织造布的粘合剂不能展示冷流、粘连或迁移。传统的用于层压制品或黏结薄和/或多孔衬底的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、无定形聚 α 烯烃(APAO)和苯乙烯嵌段共聚物(SBC)型粘合剂通常要和减少冷流、迁移和/或粘连与提高黏着力特性之间的平衡抗争。

[0005] 使用在衬底是层压制品的应用中的粘合剂，通常要求粘附于多种多样的表面特征(处理方式、回收物质含量、多孔性)。衬底本身在物理特征上也可以不同，比如刚性、密度和补充药品)。因此，粘合剂必须被配制成克服这些障碍。因此，粘合剂配方设计者不断地评估新材料和新颖制剂策略，以开发具有最广泛可能应用窗口的粘合剂。粘合剂的应用窗口可以被定义为粘合剂克服应用缺陷和/或生产变量的能力。本发明详述了热熔体配方设计者可以最大化对层压应用有益的特性的一种新颖方法。

[0006] 历史上，粘合剂配方设计者不得不平衡快固化速度和黏着力。更快的固化速度通常有较差的黏着力。提高传统配制的低粘度粘合剂的黏着力特性，也会导致粘合剂展示更多的冷流和/粘连。冷流可以被定义为粘合剂在低压力在相对低温度流动或“蠕变”的倾向。粘连被定义为在运输和/或储藏时覆膜胶(coated adhesive)与和其接触的衬底的不被希望的黏着。这在处理非常多孔的衬底比如无纺织物时尤其有问题。

[0007] 多年来，粘合剂配方设计者已经应用多种不同的聚合物以及其他添加剂在他们的制剂里以获取这些特征的平衡。这些聚合物包括但不限于聚烯烃(乙烯-或丙烯-型聚合物)、苯乙烯型共聚物(饱和与不饱和的中嵌段(mid-blocks))、官能化聚烯烃(有含氧单体的乙烯或丙烯共聚物)或者APAO(乙烯-、丙烯或者丁烯共聚物)以及EVA(乙烯-乙酸乙烯酯)。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了热熔性粘合剂制剂，优选包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、黏性树脂、氢化苯乙烯嵌段共聚物(HSBC)和液体增塑剂。与传统EVA、APAO和SBC粘合剂相比，这些制剂提供了超强热粘性(hot tack)、黏着力特性(adhesion characteristics)、粘连和/或冷流抗性和快固化速度。应用包括但不限于一次性防护服、尿布、卫生巾、整体组装(general assembly)和过滤(filtration)。

[0010] 据此，在一方面，提供一种热熔性粘合剂组合物，其包括：

[0011] (a)按重量计大约5%到40%的乙烯-乙酸乙烯酯聚合物；

[0012] (b) 按重量计大约30%到70%的黏性树脂；

[0013] (c) 按重量计大约2%到30%的氢化苯乙烯嵌段共聚物；和

[0014] (d) 按重量计大约2%到40%的液体增塑剂。

[0015] 再一方面，乙烯-乙酸乙烯酯聚合物是乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物，其乙酸乙烯酯含量在按重量计大约8%和大约28%之间。更优选的，乙酸乙烯酯含量在大约8%和大约18%之间。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物优选具有大于大约2g/10分钟的熔体指数(melt index)，更优选具有大于大约5g/10分钟的熔体指数。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物更优选在最终粘合剂中以按重量计大约8%到大约35%的范围存在，最优选以按重量计大约10%到大约28%的范围存在。

[0016] 还有另一个方面，黏性树脂选自脂肪烃和脂环族石油烃树脂、氢化脂肪烃和脂环族石油烃树脂、氢化芳族石油树脂、脂肪烃/芳族石油衍生的烃树脂、芳族改性的脂环族树脂、氢化芳族改性的脂环族树脂、聚萜烯树脂、天然萜烯的共聚物和三聚物及其混合物。优选地，黏性树脂具有等于或大于大约90°C的软化点，并且以按重量大约30%到大约70%的范围存在。

[0017] 在另一个方面，氢化苯乙烯嵌段共聚物以按重量计大约2%到大约30%的量存在，优选按重量计大约5%到大约25%并且最优选按重量计大约7%到大约20%的量存在。氢化SBC选自以下组成的组：苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯(SEB)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEPS)、苯乙烯-乙烯-丙烯(SEP)和苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEEPS)。优选地，氢化苯乙烯嵌段共聚物是SEBS、SEPS或SEEPS聚合物。同时，其苯乙烯含量优选为按重量计大约20%到大约35%，更优选按重量计大约25%到大约35%。最优选，苯乙烯嵌段共聚物是具有按重量计大约30%的苯乙烯含量的SEBS。如果聚合物中存在二嵌段，其应被控制在低于按重量计大约30%。优选地，聚合物基本不包括二嵌段。

[0018] 在另一个方面，增塑剂是液态矿物油。

[0019] 因为本发明的粘合剂组合物通常被用于喷淋应用中，它的在325°F测量的旋转粘度(ASTM D3236)应为20,000厘泊(cP)或更低，优选15,000cP或更低，并且最优选10,000cP或更低。

[0020] 发明详述

[0021] 已经发现乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、增粘剂氢化苯乙烯嵌段共聚物和液体增塑剂的组合可被并入至热熔性粘合剂配方中，其将在抗粘连和冷流的同时，展示快固化速度、改进的热粘性和增加的黏着力特征。

[0022] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物已经被广泛使用在热熔性粘合剂中许多年。这些材料的产品范围广泛且可以从几个不同的供应商获得，包括ExxonMobil Chemicals、DuPont Co.、Celenese Corporation和Westlake Chemical。

[0023] EVA共聚物可以在按重量计大约2%的乙酸乙烯酯到多于40%的范围内。使用在热熔性粘合剂中的等级通常包括按重量计大约8%到大约40%的乙酸乙烯酯。它们的分子量变化也很大，可以从聚合物的熔体指数中反应出来。可获得的EVA的等级的熔体指数从小于1到大于1000克/10分钟。熔体指数根据ASTM D1238使用2.16kg重量测定，测试温度190°C。

[0024] 一次性无纺织制品工业是热熔性粘合剂最大的使用者之一。虽然EVA共聚物在热熔性粘合剂中已经被使用了几十年，但他们并没有在一次性无纺织制品中被很大程度地使

用。而是,基于苯乙烯嵌段共聚物的热熔性压敏粘合剂代表了绝大多数用于构造无纺织制品的粘合剂。今天使用的大多数将这些制品结合在一起的应用设备是热熔体喷淋技术 (hot melt spray technology)。这在20世纪80年代开始并在随后不久变成优选方法。喷淋技术可以在没有热应用头 (hot application head) 与衬底的任何直接接触的情况下递送粘合剂到衬底。这是重要的,因为在制造一次性尿布、成人失禁产品和多种女性护理产品时,绝大多数制造的制品使用非常薄的聚乙烯膜作为背片 (backsheets)。虽然热熔体以相对高温 (高到350°F) 离开喷淋头,但是在转移到衬底时它会迅速冷却。另外,与典型的珠应用 (bead application) 相比,它被应用于更宽的区域。所有这些因素有助于减小对薄聚乙烯衬底的热冲击 (thermal shock)。如果热粘合剂接触膜时太热,可发生变形、熔化或者小孔 (pinhole)。这会导致底物撕裂或者制品的渗漏。现在,喷淋应用是占优势的将热熔体应用在一次性无纺织制品上的方法。这种类型的设备有很多制造商,包括Nordson Corporation 和ITW Dynatec。

[0025] 与其他许多用于制造热熔性粘合剂的聚合物相比,EVA共聚物是商品材料而且在价格上往往相当地低。因为乙酸乙烯酯官能性的极性,它们也具有极好的黏着力特性。遗憾地是,这些共聚物在使用典型热熔体喷淋设备时喷淋不好。使用传统设备,它们缺乏良好喷淋所需要的强度和弹性。因此,存在发现一种改进这些多聚物以使得它们可以用典型的热熔体喷淋设备被喷淋的方法的需求。

[0026] 之前在EVA共聚物中加入多种改性剂以提高它们可喷淋性的尝试仍未成功。寻找在粘度、开放时间 (open time)、黏着力等连同必要的相容性程度之间具有正确平衡的聚合物掺和物是非常困难的。

[0027] 我们已发现,给予热熔性粘合剂极好的性能特征连同非常好的可喷淋性的与某些氢化嵌段共聚物掺混的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物一种新颖的组合。这个组合的特性以前未被实现过。这些产品也可以被调整成展示非常低的渗透和粘连特征。

[0028] 在当今的市场上有多种不同类型的苯乙烯嵌段共聚物可供使用。它们以许多不同的化学类型和结构类型可供使用。传统用在热熔性粘合剂组合物中的嵌段共聚物的例子是苯乙烯嵌段共聚物 (SBC),并且包括苯乙烯-丁二烯 (SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS)、苯乙烯-异戊二烯 (SI)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯 (SIBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯 (SEB)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯 (SEPS)、苯乙烯-乙烯-丙烯 (SEP) 和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯 (SEEPS或氢化SIBS)。

[0029] 在热熔体中使用的有用的弹性嵌段共聚物是具有结构比如A-B、A-B-A、A-(B-A)_n-B或 (A-B)_n-Y的那些,其中A包括具有高于80°C的Tg的聚乙烯芳香族嵌段,B包括具有低于-10°C的Tg的橡胶态中嵌段,Y包括多价化合物,且n是至少3的整数。

[0030] 为了本发明的目的,重要的是,苯乙烯嵌段共聚物是氢化的。优选的聚合物是苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯 (SEB)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯 (SEPS) 和苯乙烯-乙烯-丙烯 (SEP) 和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯 (SEEPS或氢化SIBS)。尤其优选的聚合物为SEBS和SEEPS等级。在SBBS聚合物的范围内,我们已发现具有大约30%苯乙烯的那些具有与EVA聚合物良好的相容性。尤其优选的是Kraton G1652,其由Kraton Performance Polymers制造。这种聚合物具有30%的苯乙烯含量、5g/10分钟的熔体指数

(ASTM D1238, 5kg, 230°C) 和0%的二嵌段含量。

[0031] 在粘合剂中使用的第二聚合物是具有按重量计8%和28%之间的乙酸乙烯酯含量的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 并且更优选按重量计8和18%之间。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的熔体指数大于2g/10分钟, 并且更优选大于5g/10分钟。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物更优选以粘合剂的按重量计大约5%到大约35%的范围, 并且最优选以按重量计大约10%到大约28%的范围存在。

[0032] 可以想象的, 在极性上与EVA类似的其他聚合物可以用来替换配方中的部分或全部的EVA。例如, 可使用乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯丙烯酸乙酯、乙烯丙烯酸丁酯、乙烯甲基丙烯酸、乙烯甲基丙烯酸甲酯等, 条件是其具有期望的与氢化苯乙烯嵌段共聚物的相容性。

[0033] 本发明的粘合剂包含与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氢化苯乙烯嵌段共聚物和液体增塑剂组合的黏性树脂。为了与聚合物和增塑剂特定程度的相容性而选取黏性树脂。

[0034] 代表性树脂包括C₅/C₉烃类树脂、合成聚萜烯、松脂、松香酯、天然萜烯等等。尤其的, 有用的黏性树脂包括任何相容的树脂或其混合物, 比如(1)天然和改性的松脂, 其包括松香、木松香(wood rosin)、妥尔油松香、蒸馏松香(distilled rosin)、氢化松香(hydrogenated rosin)、二聚松香(dimerized rosin)、聚合松香(polymerized rosin); (2)天然和改性松脂的甘油和季戊四醇酯, 其包括浅色木松香的甘油酯、氢化松香的甘油酯、聚合松香的甘油酯、氢化松香的季戊四醇酯和松脂的酚醛改性的季戊四醇; (3)天然萜烯的共聚物和三聚物, 比如苯乙烯/萜烯和α-甲基苯乙烯/萜烯; (4)聚萜烯树脂, 其通常来源于在弗里德尔-克拉夫茨催化剂的存在下在适度低温萜烯烃的聚合, 萜烯烃比如被称为蒎烯的双环单萜; 也包括氢化聚烯烃树脂; (5)酚醛改性的萜烯树脂和其氢化衍生物, 比如在酸性介质中冷凝双环萜和苯酚时得到的树脂产品; (6)主要由烯烃和二烯烃组成的单体的聚合得到的脂肪族石油烃树脂; 也包括氢化脂肪族石油烃树脂; 和(7)环石油烃树脂和其氢化衍生物。对于一些制剂, 可需要两种或多种上述黏性树脂。也包括环状或非环状(acylic)C₅树脂和芳香族改性的非环状或环状树脂。

[0035] 黏性树脂应该具有至少大约90°C的环球软化点(Ring and Ball softening point)(通过ASTM E28测量), 并且优选在大约95°C和大约140°C之间, 并且最优选软化点在大约95°C和大约130°C之间。优选的增粘剂是氢化芳香族改性二聚环戊二烯树脂, 其环球软化点在大约100°C至130°C之间, 比如Escorez 5600或者Escorez 5615。其他优选黏性树脂是完全氢化的树脂, 无论类型比如脂肪烃或脂环烃树脂例如Eastotac® H100W或Sukorez® SU210、纯芳香族单体树脂比如Regalrez 1126和没有芳香族含量的DCPD(二聚环戊二烯)树脂比如Escorez 5400。

[0036] 其他优选的黏性树脂是部分氢化的脂肪烃树脂比如Eastotac H100L和Eastotac H100R以及非氢化的脂肪族C₅树脂和低芳香度的芳香族改性的C₅松香, 比如分别为Piccotac 1095和Piccotac 9095。

[0037] 增粘剂通常以大于HSBC和EVA聚合物的组合的量存在于粘合剂组合物中。在这个范围内, 利用组合物的按重量计大约30%到70%, 优选按重量计大约40%到65%的量, 并且最优选按重量计大约45%到60%。也可使用两种或更多种黏性树脂的掺和物。例如, 也可使用第一黏性树脂和与第一黏性树脂不同的第二黏性树脂的掺和物。如果需要, 按重量计大约0%到大约65%的一种或多种另外的黏性树脂可与第一黏性树脂一起掺混。

[0038] 根据本发明的热熔性粘合剂配方也包括按重量计大约2%到大约40%的增塑剂，优选大约5%到大约35%，并且更优选大约10%到大约30%。增塑剂被广泛地定义为可以被加入至橡胶和其他树脂中以提高可挤出性、柔性、可加工性或者拉伸性的典型的有机组合物。合适的增塑剂可选自不只包括通常的塑化油比如矿物油，而且包括烯烃低聚物和低分子量聚合物、乙二醇安息香酸酯以及植物和动物油和这些油的衍生物的组。可能被使用的石油衍生的油是相对高沸腾温度的材料，其仅含有一小部分的芳香烃。就这一点而言，芳香烃应优选在油中低于按重量计30%，并且更优选低于按重量计15%。可选地，油可完全是非芳香族的。低聚物可以是聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化丁二烯或者诸如平均分子量在大约100到大约10,000g/mol之间的低聚物。合适的植物和动物油包括常见的脂肪酸的甘油酯以及其聚合产物。也可使用其他增塑剂，条件是他们具有合适的相容性。也已发现Nyflex 222B，一种由Nynas Corporation制造的环烷矿物油，是合适的增塑剂。如将理解的，增塑剂通常被使用以使得整体粘合剂组合物的粘度降低，而不明显降低黏合强度和/或粘合剂的使用温度。在制剂中，增塑剂的选择可对特定的最终用途（比如增湿核心（wet strength core）应用）有益。因为生产和原料成本涉及的经济因素，增塑剂通常具有比制剂中包括的其他材料比如聚合物和黏性树脂更低的成本，出于成本考虑，粘合剂中增塑剂的含量应该最大化。

[0039] 只要不偏离粘合剂的性能，本发明的热熔体也可以包括相对小量的其他助剂例如塑化油、蜡或者其他添加剂。如果他们存在，这些助剂的量通常低于按重量计10%。

[0040] 蜡可以被用作粘合剂组合物里的助剂，并且被用于降低热熔性构造粘合剂（construction adhesive）的熔融粘度，而不明显降低他们的附着粘合（adhesive bonding）特征。这些蜡也被用于降低组合物的开放时间，而不影响温度性能。

[0041] 粘合剂的蜡材料组分是任选的，但是当包括时占粘合剂组合物的上至按重量计大约10%，优选按重量计仅上至5%。

[0042] 有用的蜡材料是：

[0043] (1) 低分子量即100–6000g/mol的聚乙烯，其具有通过ASTM方法D-1321测定的大约0.1到120的硬度值、大约66C°到120C°的ASTM软化点；

[0044] (2) 石油蜡，比如具有大约130°至170°F软化点的石蜡和具有大约135°至200°F软化点的微晶蜡，后者的软化点通过ASTM方法D127-60测定；

[0045] (3) 二茂金属催化的丙烯型蜡，比如被Clariant商业化的以“Licocene”为名的那些。

[0046] (4) 二茂金属催化的蜡或单点催化的蜡（single-site catalyzed wax），比如在美国专利4,914,253、6,319,979或WO 97/33921或WO 98/03603中描述的那些。

[0047] (5) 通过聚合一氧化碳和氢而获得的合成蜡，比如费-托石蜡；和

[0048] (6) 聚烯烃蜡。如本文使用的术语“聚烯烃蜡”指包括烯烃单体单元的那些聚合或长链实体。这些材料商业上可从Eastman Chemical Co.以商品名称“Epolene”获得。在本发明组合物中优选使用的材料具有200°F (93°C) 至350°F (177°C) 的环球软化点温度。

[0049] 应该理解，这些蜡中的每个在室温下都是固体。其他有用的物质包括氢化的动物、鱼、以及植物脂肪和油，比如氢化的牛油、猪油、豆油、棉籽油、蓖麻油，并且其由于被氢化在环境温度下为固体，也已发现在用作蜡材料等同物方面是有用的。这些氢化材料在粘合剂

工业中通常称为“动物或植物蜡”。

[0050] 所述粘合剂通常还包括稳定剂和抗氧化剂。在本发明热熔性粘合剂组合物中是有用的稳定剂被使用,以帮助保护上述聚合物,从而保护整个粘合剂系统,不被热降解或氧化降解作用影响,所述热降解或者氧化降解通常在制造和应用粘合剂以及终产品在周围环境中的普通暴露时发生。这些降解通常表现为粘合剂外观、物理性质和性能特征的恶化。特别优选的抗氧化剂是Irganox 1010,由BASF等生产的四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯))甲烷(tetrakis(methylene(3,5-di-teri-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate))methane)。

[0051] 本发明方法中有用的粘合剂组合物也可使用本领域中已知的任何技术产生。程序的代表性的例子包括将所有液体物质放入夹套混合釜中,并且优选Baker-Perkins或Day类型的夹套重荷混合器(jacketed heavy duty mixer)中,其装备有转子,其后提高该混合物的温度至120°C到177°C的范围。然后,固体黏性树脂和其他添加剂被加入并熔化以形成均一混合物。最终,聚合物被加入并混合直到被完全掺混入。应该理解的,此步骤使用的精确温度取决于具体成分的熔点和最终粘合剂的粘度。产生的粘合剂组合物一直被搅拌直到聚合物完全溶解。之后,施加真空,以除去任何带入的空气

[0052] 使用如下材料:

[0053] Piccotac 9095是芳香族改性的烃类树脂,其具有95°C软化点。其可从Eastman Chemical Co.获得。

[0054] Eastotac™ H-142R是氢化烃类树脂,其具有142°C的环球软化点和4的熔融的加德纳颜色(molten Gardner color)。其从Eastman Chemical Company可获得。

[0055] Escorez 5637是氢化芳香族改性的脂环族烃类树脂,其具有130°C软化点。其可以从ExxonMobil Chemical获得。

[0056] Quintone DX390N是C5/C9树脂,其具有100°C软化点。其可以从Zeon Chemical获得。

[0057] Kraton 1652是氢化苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物,其包含30%苯乙烯和基本上0%的二嵌段。它具有使用ASTM D12385以5千克重量和230°C的测试温度测量时5克/10分钟的熔体指数。它可以从Kraton Performance Polymers获得。

[0058] Escorene UL7510是ExxonMobil Chemical Co.制造的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。它具有18.7%的乙酸乙烯酯含量,以及使用ASTM D-1238在190°C/2.16kg测量时500克/10分钟的熔体流动速率(melt flow rate)。

[0059] EF 532是Westlake Chemical Co.制造的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。它具有12%的乙酸乙烯酯含量,以及使用ASTM D-1238在190°C/2.16kg测量时8克/10分钟的熔体流动速率。

[0060] Escorene UL7560是ExxonMobil Chemical Co.制造的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。它具有18.7%的乙酸乙烯酯含量,以及使用ASTM D-1238在190°C/2.16kg测量时2.克/10分钟的熔体流动速率。

[0061] Escorene UL7750是ExxonMobil Chemical Co.制造的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。它具有27.6%的乙酸乙烯酯含量,以及使用ASTM D-1238在190°C/2.16kg测量时25克/10分钟的熔体流动速率。

[0062] RGG是氢化牛脂,其环球软化点为大约140°F。其可从Seydel Company, Inc.获得。

[0063] Irganox 1010是受阻酚抗氧化剂(hindered phenolic antioxidant)。其可从Ciba Specialty Chemicals获得。

[0064] Nyflex 222B是加氢处理的环烷工艺用油,可从Nynas Corporation获得。

[0065] 为测定粘度、软化点和剥离强度,进行如下测试:

[0066] 产生的热熔性粘合剂可随后使用各种应用技术被施用在衬底上。例如包括热熔胶枪(hot melt glue gun)、热熔狭缝式模具涂布(hot melt slot-die coating)、热熔轮涂(hot melt wheel coating)、热熔辊涂(hot melt roller coating)、熔喷涂布(melt blown coating)、螺旋喷淋(spiral spray)等等。在优选实施例中,热熔性粘合剂是使用螺旋喷淋被喷在衬底上,这是优选技术,以在尿布制造中产生丝状螺旋模式用于弹性附着和构造。在一个实施例中,热熔涂布机设有盘状涂布模具,其在中心具有喷嘴头。该头被一系列用于使热空气喷射通过的倾斜的孔包围。热熔性粘合剂以细丝(fine filament)的形式从喷嘴泵出。之后,细丝通过从孔中出来的高速热空气喷射被旋转,以此从输送到衬底的单股粘合剂产生螺旋模式。本发明意图不是提供喷淋技术的完整描述,并且细节可以从文献中找到。

[0067] 对于本发明,优选施用粘合剂的方法是通过喷淋应用,更优选通过空气辅助。在这些技术当中,最常见的是螺旋喷淋(Nordson的受控的FiberizationTM)、Nordson的SummitTM、Nordson的SurewrapTM、ITW的OmegaTM和各种熔喷工艺(melt blown process)。对于本发明,施用热熔性粘合剂时的温度应低于170°C,以使热敏衬底不会被损坏。优选的,该温度应等于或低于160°C,最优选低于150°C。

[0068] 本发明中的粘合剂组合物可在许多应用中使用,例如在一次性无纺织卫生制品、纸张加工(paper converting)、软包装(flexible packaging)、木材加工(wood working)、纸板和箱密封、标签和其他组装应用。特别优选的应用包括一次性尿布和女性卫生巾(feminine sanitary napkin)、成人失禁制品简单构造连接物、尿布和纸巾(naphin)核心稳定化、尿布背片的层压制品、工业过滤材料转化、手术服和手术单组件等等。本发明的粘合剂尤其适合一次性尿布、训练裤(training pants)和成人失禁产品中的构造粘合剂。因为热熔性粘合剂可以被配制在室温下是具有非压敏性,它们尤其当施用在非常开放的衬底比如低定量无纺织物或者有孔的聚乙烯上时是有用的。

[0069] 仪器表征

[0070] 旋转粘度在350°F(177°C)根据ASTM D-3236方法测定,并且以厘泊报告(cP单位)。

[0071] 动力学温度测试

[0072] 给定的热熔性粘合剂的流变学性质可以使用TA仪器流变仪测定,比如Ares 3型号。对于下表中列出的粘合剂,温度梯度程序(temperature step procedure)被使用以测定在各种温度下的储能模量(storage modulus)G'和损耗模量(loss modulus)G"以及横跨温度(cross-over temperature)Tx和玻璃化转变温度Tg,并且可如本领域中的惯用方法根据ASTM D-4440-01测量。该仪器设置成10弧度每秒的频率,并且温度从+140°C到-40°C变化。使用的平行盘的直径为25mm,间隙为1.6mm。

[0073] 总体上,热熔性粘合剂比如在本申请描述的那些,当在25°C的储能模量(G')大于大约 1×10^6 达因/cm²时,变得非黏性的。因为这个原因,当所述粘合剂被用于相对开放的衬

底比如低定量非织造布或者多孔的聚乙烯膜时,其可能存在渗透或粘连的问题,因此G'在25°C应大于 1×10^6 达因/cm²,大多数用于尿布和女性护理片(fem care pad)构造的常规压敏热熔体粘合剂的G'低于 1×10^6 达因/cm²,或甚至低于 5×10^6 达因/cm²。这可能导致尿布或片(pad)自身或者与其他包装材料粘附在一起。更糟的是,在使用前从包装材料移开时撕坏制品。这可能导致产品不能用或者容易渗漏。

[0074] 本发明描述的新颖粘合剂制剂的流变学分析显示在30°C到70°C之间G'(储能模量)的快速增长。该G'的快速增长是快固化速度的特征。该模量的增长大于2个数量级。

[0075] 性能评估

[0076] 在本发明中描述的新颖粘合剂制剂的粘合评估显示与传统EVA、APAO和SBC粘合剂相比超强的性能。使用本发明描述的新颖粘合剂制剂的剥离值显示强度增加。并非如传统上配制的EVA、APAO和SBC粘合剂所见那样,该剥离强度的增加并没有以增加的粘连和/或冷流为代价。

[0077] 与传统上配制的EVA、APAO和SBC粘合剂相比,本发明描述的新颖粘合剂制剂在高温时的剥离强度保留显著增加。

[0078] 本发明提供了包括如下组分的掺和物的热熔性粘合剂组合物,其用于聚丙烯无纺织衬底层压应用。表1显示了几个包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和SEBS嵌段共聚物、黏性树脂和矿物油的掺和物的制剂。也显示了物理特性和选择的流变学数据。缩写"Vis"指以厘泊(cP)报告的粘度,并且其是依据ASTM D-3236在350°F(177°C)下测定的。G'指以达因/cm²报道的在25°C的储能模量,且是依据本文所述的流变学测试程序测定。Tx指以摄氏度(°C)报告的横跨温度,且是储能模量G'和损耗模量G"相等时的温度。Tg指以摄氏度(°C)报告的玻璃化转变温度,且是依据本文所述的流变学测试程序测定。流变学测试的ASTM程序均包括在ASTM D-4440-01,其包括获得横跨温度Tx、储能模量G'、损耗模量G"和玻璃化转变温度Tg。环球软化点(R&B SP)以°F或°C报告,并且依据ASTM E-28测定。

[0079] 表1

[0080]

材料	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
Piccotac 9095	45.0	58.2	42.1	56.1	59.9	38.8	
Eastotac H-142R			13.0				
Escorez 5637						13.0	
Quintone DX390							55.0
Kraton G1652	9.2	13.4	9.1	11.8	13.5	17.4	9.2
Escorene UL7510	22.7	8.5		7.8		14.4	
EF532AA		3.5			3.5		
Escorene UL7560			7.8		2.6		

[0081]

Escorene UL7750							9.2
RGG		1.8					
Nyflex 222B	22.5	14.0	27.4	23.7	19.9	15.8	26.5
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0082] 表1(续)

[0083]

物理特性	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
在 350°F 的粘度 (cP)	900	1575	775	525	1375	2525	625
在 325°F 的粘度 (cP)	1350	2550	1225	850	2275	4525	975
在 300°F 的粘度 (cP)	2250	4950	2025	1425	4315	8600	1625
在 275°F 的粘度 (cP)	3750	11050	3650	2775	9750	16950	2925
在 250°F 的粘度 (cP)	6550	29000	7275	710	27000	40500	5950
R&B SP (°F)	175	195	172	186	200	218	168
流变性							
T _x (°C)	50.2	57.2	67.0	85.0	90.0	94.1	未运行
在 25°C 的 G' (达因/cm ²)	2.3×10 ⁶	1.4×10 ⁷	1.1×10 ⁶	1.5×10 ⁶	3.2×10 ⁶	8.0×10 ⁶	未运行
T _g (°C)	12.6	29.8	17.0	20.0	15.0	26.4	未运行

[0084] 所有表1中显示的混合物都在热老化期间表现出了极好的相容性,未出现相分离。它们熔融时也是清澈的,这表明了良好的相容性。

[0085] 在表2中,显示了两个现有技术产品以及它们的物理性质。H9564是用于尿布构造产品的烯烃型热熔体。H20080也是一次性尿布构造产品,但是基于非氢化苯乙烯嵌段共聚物。这些产品均不含有任何EVA。他们都是商业上可从Bostik, Inc.获得的。

[0086] 表2

[0087]

物理特性	H9564	H20080
在 350°F 的粘度 (cP)	未运行	1200
在 325°F 的粘度 (cP)	1530	2100
在 300°F 的粘度 (cP)	2470	3140
在 275°F 的粘度 (cP)	4220	7025
在 250°F 的粘度 (cP)	7800	
R&B SP (°F)	194	175
流变性		
T _x (°C)	无	80.9
在 25°C 的 G' (达因/cm ²)	1.2×10 ⁶	3.2×10 ⁶
T _g (°C)	23.6	18.6

[0088] 性能

[0089] 为了测定粘合剂剥离性能, 使用Nordson SignatureTM喷淋头和2英寸宽的粘合剂模式(adhesive pattern), 将来自First Quality Nonwovens的15克每平方米(15g/m或15GSM)的纺黏的无纺织包衬复面纸(top sheet)的样品层压制品粘附在透气聚乙烯上。在气候(climate)控制室中, 使层压制品老化24小时, 然后通过英特斯朗拉力测试机(Instron tensile tester)以12英寸每分钟的速度拉开, 气候控制室维持在75°F和50%相对湿度。剥离力以克为单位被测量, 且在除去开始和最后5%的样品长度以降低来自开始和结束测试时的可变性之后, 通过确定平均剥离强度来计算剥离值。该测试使用两个不同的添加水平进行, 2.0克每平方米和4.2克每平方米。粘合剂在149°C(300°F)的温度被施用, 开放时间是0.12秒。每个现有技术的粘合剂的剥离力以及实施例1和3-5的剥离力在表3中显示。剥离力值是按克每英寸宽给出的。

[0090] 表3

[0091]

产品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	H956 4	H200 80
2.0 GSM 添加	70g	未运行	69g	58g	53g	未运行	未运行	85g	98g
4.2 GSM 添加	160g	未运行	212g	170g	192g	未运行	未运行	238g	232g

[0092] 粘连测试

[0093] 一些粘合剂样品的粘连抗性被评估。在该测试中,以4.2GSM的添加水平将上述准备的层压制品样品抵靠无纺织物的另一层放置,以使层压制品的无纺织层与第二无纺织物直接接触。这模仿了尿布在包装里发生的情况。等于200克每平方厘米的重量被放在构造上端,且被放入高于60°C (140°F) 的恒温箱48小时。在那之后,样品从烘箱中移出,并允许冷却至室温。分开两层无纺织层所需的平均剥离力是使用英特斯朗拉力测试机以12英寸每分钟的十字头速度测定。

[0094] 典型的苯乙烯嵌段共聚物型构造产品H20080在该测试中展示出了112克每英寸宽模式的粘连测试值。这是不可接受的高值,其非常可能导致打开尿布时撕坏衬底。对于这个测试,希望获得尽可能低的低剥离力。典型的,低于50克每英寸宽的力的样品是期望的。更优选是低于25克每英寸。H9564是烯烃型尿布构造粘合剂,并且具有26克每英寸的值,该值是边界值 (borderline value)。

[0095] 粘连力与无纺织制品的定量高度相关。定量越低,粘连值将越高,因为织物具有更多的粘合剂被暴露的开放空间。

[0096] 第二个更严苛的粘连测试使用两个不同定量的无纺织制品进行。无纺织衬底是定量为18GSM和10GSM的纺黏织物。首先,按上述准备聚乙烯无纺织层压制品 (polyethylene to nonwoven laminate),但是粘合剂添加速度被增加到7克每平方米,这在构造应用中被认为是高的。对于很多尿布应用,10GSM无纺织制品被认为相当低,所以10GSM无纺织制品和7GSM的粘合剂添加的组合是非常难的组合。

[0097] 表1中的实施例1和实施例2在该测试中被评估。实施例1以18GSM无纺织制品给出了8克/英寸的粘连值,并且以10GSM无纺织制品给出了20克/英寸的粘连值。实施例2对于18和10GSM无纺织制品,分别给出了8克/英寸和15克/英寸的值。