

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480023259.2

[51] Int. Cl.

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1836020A

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200480023259.2

[30] 优先权

[32] 2003.8.22 [33] US [31] 10/646,417

[86] 国际申请 PCT/US2004/004264 2004.2.13

[87] 国际公布 WO2005/026283 英 2005.3.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.14

[71] 申请人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 L-Z·龚 M·L·艾伦

J·A·梅哈菲 D·R·德赛

D·L·哈纳 T·勒

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

热熔胶粘剂

[57] 摘要

基于乙烯-2-乙己基的热熔胶粘剂，发现在要求高抗热性和优良耐寒性的包装应用中用处。

1. 一种低应用温度的热熔胶粘剂，其包括乙烯丙烯酸 2-乙基己酯共聚物。
2. 权利要求 1 所述的胶粘剂，其具有高的热应力性质和/或高温粘合性质。
- 5 3. 权利要求 1 所述的胶粘剂，其具有良好的耐低温性。
4. 权利要求 1 所述的胶粘剂，进一步包括乙烯丙烯酸正丁酯共聚物，增黏剂和/或蜡。
5. 一种热熔胶粘剂，其包括乙烯丙烯酸 2-乙基己酯共聚物和功能化聚乙烯添加剂。
- 10 6. 权利要求 5 所述的胶粘剂，进一步包括增黏剂和蜡。
7. 权利要求 5 所述的胶粘剂，进一步包括乙烯乙酸乙烯酯共聚物和/或乙烯丙烯酸正丁酯共聚物。
8. 权利要求 6 所述的胶粘剂，其中所述蜡为聚乙烯蜡。
9. 权利要求 6 所述的胶粘剂，其中所述增黏剂为氢化脂肪烃增黏剂。
- 15 10. 权利要求 6 所述的胶粘剂，其包括约 5 到约 50 wt% 的乙烯丙烯酸 2-乙基己酯共聚物，约 5 到约 40 wt% 的蜡，约 5 到约 60 wt% 的增黏剂，约 5 到约 30wt% 的功能化聚乙烯添加剂，多达约 30wt% 的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，多达约 30wt% 的乙烯丙烯酸正丁酯共聚物以及多达约 1wt% 的抗氧化剂。
- 20 11. 权利要求 10 所述的胶粘剂，其中所述蜡为费托蜡。
12. 权利要求 11 所述的胶粘剂，其包括约 15 到约 35wt% 的聚乙烯蜡。
13. 一种制品，其包括权利要求 1 或 5 所述的胶粘剂。

-
14. 权利要求 13 所述的制品，其为纸箱、箱子、托盘、袋子或书本。
15. 一种密封和/或形成箱子、纸箱、托盘、袋子或书本的方法，其包括使用权利要求 1 或 5 所述的胶粘剂密封和/或形成所述箱子、纸箱、托盘、袋子或书本。
- 5 16. 一种被包装的制品，其被包含在纸箱、箱子、托盘或袋子中，其中所述纸箱、箱子、托盘或袋子包括权利要求 1 或 5 所述的胶粘剂。
17. 权利要求 16 所述的被包装的制品，其为被包装的食品。
18. 一种将底材粘结到相似或不相似的底材上的方法，包括向至少一个底材上施用熔融的热熔胶粘剂组合物，并且将所述底材粘合在一起，
10 所述热熔胶粘剂包括乙烯丙烯酸 2-乙基己酯共聚物、功能化的聚乙烯添加剂、增黏剂和蜡。

热熔胶粘剂

发明领域

[0001] 本发明涉及一种热熔胶粘剂，其表现出优异的高温性能和低温性能的平衡，在包装应用中具有特别的优势。

5

发明背景

[0002] 热熔胶粘剂在包装业中被广泛应用，用来密封纸板箱、托盘和硬纸壳箱。

[0003] 许多种类的包装应用要求使用既抗热又耐寒的胶粘剂。在热填充包装应用中，使用具有极高抗热性和优良耐寒性的热熔胶粘剂是至关重要的，比如，用于包装熔融干酪、酸奶酪或者新鲜烘烤产品的硬纸壳箱、盒子或托盘的密封和封闭操作，这些产品随后经受冷藏或冷冻。密封通过卡车或铁路运输的容器（盒子、纸箱和类似物）同样需要具有良好抗热性和良好耐寒性的胶粘剂。在卡车或火车中运输和/或储存的密封容器会暴露于夏天的很高温度的（高达 165°F 或者更高）和冬天的很低温度（低到约 -20°F 或者更低）下。因此，包装应用中使用的热熔胶粘剂要求具有足够强的能力，使封装的容器在运输过程中不会爆开。

[0004] 尽管基于乙烯乙酸乙烯酯和/或乙烯丙烯酸正丁酯的热熔胶粘剂已经在包装应用中被使用，但仍然需要新型和改进的热熔胶粘剂配方，包括基于具有高抗热性和优良冷粘着力的新聚合物的配方。本发明正着眼于这种需要。

20

发明概述

[0005] 本发明提供一种具有优良抗热和抗寒性能的热熔胶粘剂，和用这种胶粘剂将底材粘合在一起、封闭/密封箱子和硬纸箱以及类似容器

的方法，以及含有这种胶粘剂的制品。

[0006] 本发明的一方面提供包含乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物 (ethylene-2-ethylhexyl acrylate copolymer) 的热熔胶粘剂。优选的胶粘剂配方也包括功能化聚乙烯添加剂、增黏剂和蜡。

5 [0007] 本发明的另一方面涉及可在约 300°F 或更低时应用以及具有高耐热性的热熔胶粘剂。本发明向本领域提供低应用温度热熔胶粘剂，其具有约 150°F 以上的热应力值 (heat stress value)，更优选为约 155°F 以上。包含乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物以及优选也包含功能化聚乙烯添加剂、增黏剂以及蜡的低应用温度热熔胶粘剂被包括在内。

10 [0008] 本发明的又一方面涉及密封和/或制造或形成箱子 (case)、纸箱 (carton)、托盘 (tray)、盒子或袋子的方法。该方法包括使用热熔胶粘剂，其中该胶粘剂包含乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物。

[0009] 本发明的再一方面涉及包含含有乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物的热熔胶粘剂的制品。在一个实施方式中，该制品是用于包装产品的
15 的纸箱 (carton)、箱子 (case)、托盘 (tray) 或者袋子，所述纸箱、箱子、托盘或者袋子用含有乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物的热熔胶粘剂制成。这些包装的制品可以包括已经被这种热熔胶粘剂粘着的硬纸板或者纸板。在另一个实施方式中，在包装产品之前，在制品的制造过程中，将胶粘剂预先应用于该物品上，比如纸盒、箱子、托盘或者袋子。
20 子。

[0010] 本发明的进一步方面涉及纸箱、箱子、托盘或袋子中的被包装制品，特别是被包装的食品，其中该纸箱、箱子、托盘或袋子包含乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物。

[0011] 本发明也提供将底材粘结在相似或不相似底材上的方法，包括
25 在至少一个底材上施用熔化的热熔胶粘剂组合物以及将所述多个底材粘合在一起，其中该热熔胶粘剂含有乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物。

发明详述

[0012] 在此完整地引入这里所引用的所有文件作为参考。

[0013] 在热填充包装应用中以及当被包装的货物在可能暴露于极端温度的条件下运输和/或储存时，使用具有极高耐热性能并且具有良好耐寒性的热熔胶粘剂是至关重要的。

[0014] 已经发现，使用乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯（ethylene-2-ethylhexyl acrylate）（EEHA）共聚物可以获得具有优异的高温和低温性能平衡的热熔胶粘剂。本发明的胶粘剂可被配制为，在低到至少约-20°F 或高达约 160°F 或以上，具有部分到全部的纤维撕裂（fiber tear）。

[0015] 同传统用于制造热熔胶粘剂的聚合物相比，举例而言，乙烯乙酸乙烯酯（EVA）和乙烯丙烯酸正丁酯（EnBA），EEHA（ethylene-2-ethylhexyl acrylate）具有更低的玻璃转化温度（ $T_g < -50^\circ\text{C}$ ），更高的熔点（ $T_m > 70^\circ\text{C}$ ）以及更小的极性。已发现，基于 EEHA 的热熔胶粘剂与功能化的聚烯烃（例如，顺丁烯二酸酐改性的聚乙烯，诸如 Eastman Chemical 公司的 Epolene C-18/C-16 和 Honeywell 公司的 A-C 575A）具有良好的相容性，并且具有非凡的抗热性能（在高温下维持纤维撕裂（fiber tear）的能力）和优良的耐寒性能（在低温下维持纤维撕裂的能力，即在低温下不“爆开”）。优选的胶粘剂配方具有至少 100°F 的热应力值，更优选为 120°F 或更高，再优选为 140°F 或更高，以及最优选为大于 150°F。

[0016] 用来制造本发明胶粘剂的 EEHA 基聚合物可以从宾夕法尼亚州费城的 Atofina Chemical 公司经商业途径获得，商品名为 Lotry®EH。优选使用的是含有约 18% 到约 45% 的丙烯酸乙基己酯以及 MI 值为约 40 到约 1000 的 EEHA 聚合物。EEHA 聚合物的用量一般为大约 5 wt% 到约 50 wt% 之间，更优选为大约 5 wt% 到约 40 wt% 之间。

[0017] 被本领域普通技术人员所熟知的其它适于制造热熔胶粘剂的聚合物也可以包含在本发明的配方之中。这样的聚合物包括非晶态聚烯

烃、含乙烯的聚合物和橡胶状嵌段共聚物，以及它们的掺混物。无规和嵌段共聚物，以及它们的掺混物，可以在本发明的实践中使用。

[0018] 除了 EEHA 之外，该胶粘剂也可优选地包含至少一种其它的乙烯共聚物，和包含两种或者两种以上其它聚合物的掺混物。这里用到的术语乙烯共聚物是指乙烯的均聚物、共聚物和三元共聚物。乙烯共聚物的实例包括具有一个或多个可以与乙烯共聚的极性单体的共聚物，比如乙酸乙烯酯或一元羧酸的其它乙烯基酯，或者丙烯酸或甲基丙烯酸或它们与甲醇、乙醇或其它醇形成的酯。包括乙烯乙酸乙烯酯、乙烯丙烯酸甲酯、乙烯丙烯酸正丁酯、亚乙基丙烯酸、甲基丙烯酸亚乙酯和它们的混合物及掺混物。其它实例包括但不限于回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物、聚-(丁烯-1-共-乙烯)、无规立构聚丙烯、低密度聚乙烯、均相线性乙烯/ α -烯烃共聚物、低熔融指数丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-乙烯酯共聚物。在乙烯共聚物中期望的极性单体含量通常在大约 1 到约 60 wt% 之间，优选为 15 到 45 wt%，更优选为 25 wt% 以上。乙烯共聚物的熔融指数优选在约 10 到约 5000 克/10 分钟之间。

[0019] 当这些额外的聚合物存在时，它们的含量达胶粘剂组合物重量的约 30 wt%，通常在约 5 到约 25 wt% 之间，优选达约 20 wt%，更优选为约 2 wt% 到约 15 wt% 之间。

[0020] 特别优选的胶粘剂包括功能化聚乙烯聚合物。功能化聚乙烯添加剂的商业来源是可以得自 Eastman Chemical 公司的 Epolene C-18/C-16 和可以得自 Honeywell 公司的 AC 575A。在本发明的组合物中含有这些功能化聚乙烯导致改进的工作性能。可选地，在本领域中，聚乙烯也可以被认为是或被称作蜡。当它被称为“功能化聚乙烯添加剂”时，该成分构成聚合物成分的一部分；当它被称为聚乙烯蜡时，该成分构成蜡成分的一部分。聚乙烯蜡可以是，也可以不是功能化聚乙烯。

[0021] 同样，乙烯丙烯酸正丁酯和/或乙烯乙酸乙烯酯的共聚物可在本

发明组合中优选使用。乙烯丙烯酸正丁酯优选含有高达约 45 重量%的丙烯酸正丁酯，一般为 15 到 35%，熔融指数小于约 900，更典型小于约 400。乙烯乙酸乙烯酯共聚物一般含有少于约 30%的乙酸乙烯酯。

[0022] 乙烯丙烯酸正丁酯可以从以下渠道获得：宾夕法尼亚州费城的
5 Atofina Chemical 公司，商品名为 Lotryl[®]BA；Exxon Chemical 公司，
商品名为 Enable[®]（例如，熔融指数为约 330 克/10 分钟、丙烯酸正丁
酯含量大约为共聚物重量的 33%的 EN33330 和熔融指数为约 900、丙
烯酸正丁酯含量大约为重量的 35%的 EN33900），和 Millennium
Petrochemicals 公司，商品名为 Enathene[®]（例如，熔融指数为大约 400
10 克/10 分钟，丙烯酸正丁酯含量大约为共聚物重量的 35%的 EA89822）。

[0023] 乙烯乙酸乙烯酯共聚物可以从特拉华州 Wilmington 的 Dupont
Chemical 公司获得，商品名为 Elvax[®]（例如，熔融指数为 400 克/10 分
钟，乙酸乙烯酯含量为共聚物重量的 28%的 Elvax[®]210；熔融指数为
800，乙酸乙烯酯含量为共聚物重量的约 28%的 Elvax[®]205W 和熔融指
15 数为 500，乙酸乙烯酯含量为共聚物重量的约 18%的 Elva[®]410）。其它
的乙烯乙酸乙烯酯共聚物可以从以下渠道获得：Exxon Chemical 公司，
商品名为 Escorene[®]（例如，UL7505）和伊利诺斯州 Rolling Meadows
的 Millennium Petrochemicals 公司，商品名为 Ultrathene[®]（例如
UE64904），以及北卡罗来纳州 Charlotte 的 AT Polymers&Film 公司的
20 AT[®]共聚物（例如 AT[®]1850M）。

[0024] 乙烯丙烯酸甲酯共聚物同样有用，可以从 Exxon Chemical 公司
获得，商品名为 Optema[®]（例如，熔融指数为约 270 克/10 分钟，丙酸
甲酯含量大约为共聚物重量的 20%的 Optema[®]XS 93.04）。

[0025] 其它有用的聚合物包括乙烯丙烯酸正丁酯-一氧化碳共聚物，其
25 来自 DuPont 公司，商品名为 Elvaloy[®]；非晶态聚 α 烯烃聚合物，其来
自得克萨斯州达拉斯的 Rexene Products 公司，商品名为 Rextac[®]；来自
Creanova 公司，商品名为 Vestoplast[®]；Exact[®]5008，一种乙烯丁烯聚合
物；Exxco[®]SLP-0394，一种乙烯丙烯聚合物；Exact[®]3031，一种乙烯己

烯聚合物，这些均可以从 Exxon Chemical 公司获得；以及 Insight[®]SM-8400，一种乙烯辛烯聚合物，可以从密歇根州 Midland 的 Dow Chemical 公司获得。含有约 10 到约 28 wt% 丙烯酸甲酯的乙烯丙烯酸甲酯聚合物以及酸值为 25 到 150 的乙烯丙烯酸共聚物同样可以在
5 本发明实践中被使用。

[0026] 本发明的胶粘剂组合物优选被增黏。增黏剂组分的含量一般为约 10wt% 到约 60wt%，更优选为约 20wt% 到约 50wt%，更加优选为约 20wt% 到约 40wt%。用 ASTM method E28 测定，增黏树脂的环球软化点通常在约 70°C 到 150°C 之间，更优选为约 90°C 到 135°C 之间，最优选为约 95°C 到 130°C 之间。下面描述的增黏树脂的两种或两种以上的
10 混合物可能会在某些配方中用到。

[0027] 可以使用的增黏树脂可以包括任何可相溶的树脂或它们的混合物，比如天然的和改性的松香，包括，例如，松香、木松香、塔罗油松香、蒸馏树脂、氢化松香、二聚松香、树脂酸盐，以及聚合松香；
15 天然的和改性松香的甘油酯和季戊四醇酯，包括，例如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，以及酚醛改性的松香季戊四醇酯；天然萜的共聚物和三聚物，包括，例如，苯乙烯/萜和 α 甲基苯乙烯/萜；用 ASTM method E28-58T 测定，软化点在约 70°C 到 150°C 之间的多萜树脂；酚醛改性的多萜树脂及其氢化衍生物，包括，例如，双环萜和苯酚在酸性介质中缩合得到的树脂产品；环球软化点在约 70°C 到 135°C 之间的脂肪石油烃树脂；芳香石油烃树脂及其氢化衍生物；以及脂环石油烃树脂及其氢化衍生物。同样包括的还有环状或非环状的 C₅ 树脂以及芳香改性的无环或环状的树脂。可用于实践本发明的商业可得的松香和松香衍生物的例子
20 包括：来自 Arizona Chemical 公司的 SYLVALITE RE 110L, SYLVARES RE 115 和 SYLVARES RE 104；来自 DRT 公司的 Dertocal 140；来自 Arakawa Chemical 公司的 Limed Rosin No.1, GB-120 和 Pencil C。商业可得的酚醛改性的萜类树脂的例子是来自 Arizona Chemical 公司的 Sylvares TP 2024 HM 和 Sylvares TP 300。

[0028] 优选的增黏剂是合成烃类树脂。包括脂肪族或脂环族烃、芳香烃、芳香改性的脂肪族或脂环族烃以及它们的混合物。

[0029] 非限定性例子包括脂肪烯烃来源的树脂，比如来自 Goodyear，商品名为 Wingtack[®]Extra 的产品以及 Exxon 公司的 Escorez[®]1300 系列产品。该类别中常用的 C₅ 增黏树脂是戊间二烯和 2-甲基-2-丁烯的二烯-烯烃共聚物，它的软化点大约是 95℃。这种树脂可以购买得到，商品名为 Wingtack 95。Eastotac H115（来自 Eastman Chemical），一种基于氢化环戊二烯，软化点为 115℃ 的增黏剂是特别优选的增黏剂。

[0030] C₉ 芳香族/脂肪族烯烃来源的芳香烃树脂同样有用，它们从 Startomer and Cray Valley 公司得到，商品名为 Norsolene，以及来自 Rulgers 系列的 TK 芳香烃树脂。Norsolene M1090 是一种低分子量热塑性的烃类聚合物，环球软化点为 95-105℃，可以从 Cray Valley 公司购买得到。

[0031] 可以在上述添加的增黏剂中掺入少量的烷基酚增黏剂，来改善这些胶粘剂的高温性能。以少于总配方的 20% 添加的烷基酚是相容性的并且可适当地结合，提高高温粘合性能。烷基酚可以从 Arakawa Chemical 公司购得，商品名为 Tamanol 和从 Scheneclady International 公司的几个产品系列获得。

[0032] 适合本发明使用的蜡包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、副产物聚乙烯蜡、费托蜡、氧化费托蜡以及官能化蜡如羟基硬脂酰胺蜡和脂肪酰胺蜡。在本技术领域，通常用合成高熔点蜡这个术语来包括高密度低分子量的聚乙烯蜡、副产物聚乙烯蜡和费托蜡。用于本发明实践的特别优选的是改性蜡，包括醋酸乙烯改性的蜡，比如 AC-400（Hoheywell）和 MC-400（来自 Marcus Oil Company）；顺丁烯二酸酐改性的蜡，比如 Epolene C-18（来自 Eastman Chemical）及 AC-575A 和 AC-575P（来自 Honeywell）；以及氧化蜡。来自 CN Shelton 的 Sasol-SA/Moore&Munger 公司的 Parafint[®]C-80 和 Parafint[®]H-1, H-4 和 H-8，费托蜡也是用于本发明实践的优选蜡。

[0033] 可被应用于本发明实践的石蜡包括来自佐治亚州 Doraville 的 Astor Wax Corporation 公司的 Okerin[®]236TP；来自得克萨斯州 Houston 的 Pennzoll Products Co.的 Penreco[®]4913；来自 CN Shelton 的 Moore & Munger 公司的 R-7152 石蜡；以及来自加拿大 ontario International Waxes, Ltd.的石蜡 1297；来自 Citgo 的 Pacemaker 以及来自 Moore and Munger 的 R-2540, 以及其它的石蜡, 如来自 CP Hall, 商品名称为 1230, 1236, 1240, 1245, 1246, 1255, 1260 和 1262 的产品。CP Hall 1246 石蜡可从 CP Hall 通过商业途径获得（俄亥俄州 Stow）。

[0034] 这里用到的微晶蜡是那些具有 50 重量%或者以上、长度在 30 个碳到 100 个碳之间的环状或支链烷烃的蜡。通常情况下它们比石蜡和聚乙烯蜡结晶差，熔点高于约 70°C。例子包括来自俄克拉何马州 Tulsa 的 Petrolite Corp.的熔点为 70°C的蜡，Victory[®]Amber 蜡；来自伊利诺斯州芝加哥的 Bareco 公司的熔点为 70°C的蜡，Bareco[®]ES-796 Amber 蜡；来自 Astor Wax Corp.的熔点为 80°C的蜡，Okerin[®]117；来自俄克拉何马州 Tulsa 的 Petrolite Corp.的熔点分别为 80°C和 90°C的微晶蜡，Besquare[®]175 和 195 Amber 蜡；来自宾夕法尼亚州 Smethport 的 Industrial Raw Materials 的熔点为 90°C的蜡，Indramic[®]91；以及来自纽约的 Petrowax PA, Inc.的熔点为 90°C的蜡，Petrowax[®]9508 Light。

[0035] 落入该范畴的示例性高密度低分子量聚乙烯蜡包括可从 Patrolite, Inc. (Tulsa, Okla.) 获得的乙烯均聚物，为 Polywax[™]500、Polywax[™]1500 和 Polywax[™]2000。Polywax[™]2000 的分子量大约为 2000，Mw/Mn（分子量分布指数）大约为 1.0，16°C时的密度大约为 0.97g/cm³，和熔点大约为 126°C。用于本发明实践的一种有用的聚乙烯蜡为 Marcus 300。

[0036] 在本发明的配方中，一般蜡含量为约 5 到约 60wt%，更优选为约 10 到约 45wt%，以及更加优选为约 15 到约 35wt%。优选的蜡具有在 120°F至 250°F之间的熔融温度，更优选为 150°F至 230°F，以及最优选为 180°F至 220°F。

[0037] 本发明的胶粘剂还优选包含稳定剂或者抗氧化剂。将这些化合物加入，以保护胶粘剂免于与氧的反应所引起的降解，这些反应由如热、光或者来自原料比如增黏树脂中残存的催化剂这些事件所引发。

[0038] 这里包括的可使用的稳定剂或者抗氧化剂是高分子量的受阻酚和多功能酚，比如含有硫和磷的酚类。受阻酚对于本领域技术人员而言是众所周知的，其特征是含有非常接近酚羟基的立体大体积基团的酚类化合物。具体而言，叔丁基一般被替代在苯环上，占据酚羟基的邻位中的至少一个。这些立体大体积取代基团在羟基邻近存在有助于减缓其伸缩震动频率，相应地降低其反应活性，从而这种阻碍作用使酚类化合物具有稳定的性质。典型的受阻酚包括：1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)-苯；四-3(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酸季戊四醇酯；正十八烷基-3(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酸酯；4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)；4,4'-硫代二(6-叔丁基邻甲苯酚)；2,6-二叔丁基苯酚；6-(4-羟苯氧基)-2,4-二(正辛基-硫代)-1,3,5 三嗪；二(正辛基硫代)乙基 3,5-二叔丁基-4-羟基-苯甲酸酯；以及六[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯]山梨醇。

[0039] 这些抗氧化剂的性能可以通过与已知的增效剂联用被进一步加强，比如诸如硫代二丙酸酯和亚磷酸盐。硫代二丙酸二硬脂酰酯尤其有用。如果使用，这些稳定剂的含量按重量计算，一般占约 0.1 到 1.5 %，优选为 0.25 到 1.0%。

[0040] 这些抗氧化剂可以从纽约州 Hawthorne 的 Ciba-Geigy 公司购得，包括是受阻酚的 Irganox[®]565, 1010 和 1076。这些是主抗氧化剂，起自由基捕获剂的作用，可以单独使用，或与其它抗氧化剂联合使用，比如 Ciba-Geigy 的亚磷酸盐抗氧化剂，如 Irgafos[®]168。亚磷酸盐催化剂被认为是辅催化剂，一般不单独使用。这些主要被用作过氧化物分解剂。其它可获得的催化剂是：康涅狄格州 Stamford 的 Cytec Industries 的 Cyanox[®]LTDP；和路易斯安那州 Baton Rouge 的 Albemarle Corp. 的 Ethanox[®]1330。许多这样的抗氧化剂不是单独使用就是同其它这样的抗氧化剂结合使用。这些成分被少量加入到热熔融物中，对其它的物理

性质没有影响。其它可以被加入的同样对物理性质没有影响的化合物是增加颜色的颜料或者荧光剂，这里仅举两例。类似这些的添加剂是本领域技术人员所熟知的。

5 [0041] 根据胶粘剂最终用途的不同，可以包括其它的添加剂，例如传统加入热熔胶粘剂中的增塑剂、颜料和染料。另外，少量其它的增黏剂和/或蜡，比如微晶蜡、氢化蓖麻油和醋酸乙烯改性的合成蜡也可以被较少地加入到本发明的配方中，即多至重量的约 10%。

10 [0042] 本发明胶粘剂的一个特别优选的实施方式包含约 5wt% 到约 50wt% 的 EEHA (ethylene-2-ethylhexyl acrylate)，约 5wt% 到约 40wt% 的蜡，多至 60wt% 的增黏剂，多至约 20wt% 的聚乙烯，多至约 30wt% 的 EVA 共聚物，多至约 30wt% 的 EnBA 共聚物和多至约 1wt% 的抗氧化剂。

15 [0043] 本发明的胶粘剂组合物通过如下方法制备：在大约 120°C 以上，一般是 150°C，在熔融状态下将各组分混和，直到得到均一的掺混物，通常大约两个小时就足够。各种混和方法在本领域是已知的，任何一种可以制得均一掺混物的方法均能满足需要。

[0044] 该胶粘剂期望被配制成用于低温应用，即可以在大约 300°F 和低至约 200°F，更通常低至约 250°F 的温度下应用的配方。

20 [0045] 本发明中的热熔胶粘剂在包装、纸制品加工、卷烟制造、书本装订、封袋以及无纺物市场均有用处。该胶粘剂尤其适用于箱子、纸板箱和托盘的形成，以及作为密封胶粘剂，包括热密封应用，例如谷类食品、饼干和啤酒类产品的包装。本发明所包括的有容器，例如纸箱、箱子、盒子、袋子、托盘和类似物，在容器被运送给包装者之前，该胶粘剂被其制造者施用其中。包装之后，对容器进行热密封。

25 [0046] 预先应用于底材表面，然后进行再激活，使得包括再激活胶粘剂的底材能够被粘结到第二底材上，这样的胶粘剂期望包含促进再激活的成分。优选的再激活胶粘剂被配制成，在暴露于短时间的辐射能

之后即再激活。在该实施方式中，胶粘剂含有吸收能量的成分，比如，诸如染料和颜料，近红外吸收染料和颜料为特别优选。

[0047] 胶粘剂也可以制成使用超声波能量进行再激活。优选的胶粘剂在暴露于频率为约 15 千赫到约 40 千赫的超声波能量后即具有活性。

- 5 需要粘合的底材被夹在其间的胶粘剂粘到一起，并用升压机（booster）将其压向超声波喇叭。

[0048] 本发明的热熔胶粘剂尤其适用于箱子密封应用，即热填充包装应用，其中超常的耐热性能和耐寒性能至关重要；例如包装随后进行冷藏或冷冻的熔融奶酪、酸奶酪或者新鲜烤制货品的纸箱，箱子或者包
10 装托盘的密封和封闭操作，以及瓦楞箱的密封和封闭操作，瓦楞箱在运输和储藏中经常承受高压和不利的环境条件。

[0049] 需要被粘合的底材包括崭新的或者循环使用的牛皮纸、高密度和低密度牛皮纸、纸板以及各种处理过的和涂层的牛皮纸和纸板。复合材料也可被用于包装应用，例如被用来包装酒精饮料。这些复合材
15 料包括层压于铝箔之上的纸板，该铝箔又被层压于膜材料之上，膜材料例如聚乙烯，聚酯薄膜，聚丙烯，聚偏二氯乙烯，乙烯醋酸乙烯酯和各种其它类型的膜。另外，这些膜材料也可以直接粘合在纸板或者牛皮纸上。由于许多种类的底材，特别是复合材料被应用在包装业中，因此上述提及的底材并不能穷举所有情况。

20 [0050] 包装过程使用的热熔胶粘剂一般由活塞泵或齿轮泵挤压装置以带状挤压于底材之上。热熔应用设备可以从几家供应商购得，包括 Nordson, ITW 和 Slautterback。轮式涂抹器（wheel applicator）在热熔胶粘剂的应用上同样普遍使用，但比挤压设备使用较少。

25 [0051] 下面的实施例只是用于说明阐述的目的。配方中所有组分都是以重量作为量度。

实施例

实施例 1

[0052] 胶粘剂样品 A-E 采用如下方法制备：将表 1 中各组分在加热到 300°F 的单叶片搅拌机中混和，直到均匀。

表 1

	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E
Irganox 1010	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2
Epolene C-18	15	15	20	12	15
Paraflint H4	21	22		25	25
Honeywell A-C 575A			10		
Marcus MC-400	5				
Lotryl 35BA320				18	
ELVAX 210W 28%VA, MI=420		5			
ELVAX 420 18%VA, MI=150					10
Lotryl 37EH550	25	25	26	8	15
Wingtack Extra	7	7	6	13	7
Norsolene A-110			11		
Eastotack H 115R	26.7	25.8	26.5	23.8	27.8
总计	100	100	100	100	100

5

实施例 2

[0053] 样品 A-E 以及 34-2100（可从 National Starch and Chemical Company 通过商业途径获得的一种具有良好热应力的 EnBA 热熔胶粘剂）经过如下描述的试验。

[0054] 热熔胶粘剂的熔融粘度使用 Brookfield Thermosel 粘度计测量，
10 使用 27 号锭子。

[0055] 在 165°F，室温，40°F，0°F 和 -20°F 下粘附力的测定用如下方法：
在 300°F（或者对 34-2100 为 350°F）下将宽度为 (1/8)" 的胶粘剂带，
施用在一块两面刻有凹槽的 2" × 3" 瓦楞板上，并立即将第二块瓦楞板
与其接触，形成粘合。立即将 200 克的重量施加在结合物顶部，作用

时间为两秒，以提供压力。制备得到的样品在室温下放置一夜，然后在温度不同的烤箱或者冰箱中放置 8 小时。然后用手将结合物分开，记录形成的纤维撕裂（fiber tear）。

- [0056] 热应力（heat stress）定义为受应力的粘合失效时的温度。热应力用如下方法测量：在两片特定尺寸的瓦楞纸板之间形成胶粘剂的复合结构(压为 $2 \times (1/2)$ ")。每次试验重复进行三次。形成该复合物的胶粘剂带随后在 155°F 和 160°F 时被置于大约 300 克的悬臂应力下 8 小时和 24 小时。试验结果被记录为通过（两个结合物都通过（P））、失败（两个结合物都没有通过（F））或裂开（一个结合物通过而另一个失败(S)）。

[0057] 上述试验的结果如表 2 所示。

表 2

	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	34-2100
<u>粘附力</u> (%撕裂)						
165°F	20, 30	1, 5	20, 20	1, 1	1, 1	0, 0
室温	95, 95	90, 95	100, 100	95, 95	95, 90	95, 95
40°F	85, 85	90, 95	80, 85	90, 95	90, 90	80, 85
0°F	85, 65	85, 80	40, 50	90, 75	70, 75	75, 80
-20°F	75, 70	85, 90	60, 60	85, 85	65, 75	85, 65
<u>粘度(cp)</u>						
@300°F	1120	1375	900	1335	1190	
@350°F						875
<u>热应力</u>						
155°F/8 小时	P	S	P	P	P	F
155°F/24 小时	P	S	F	P	S	F
160°F/8 小时	P	S		P	P	F
160°F/24 小时	P	S		S	F	F

- [0058] 对本领域的技术人员来说显而易见的是，在不背离其精神和范围的前提下，可对本发明进行许多修改和变化。这里描述的具体实施方式只是被作为例子举出，本发明仅被所附的权利要求书以及等同于这些权利要求被授权的全部范畴所限定。