



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96197346.3

[43]公开日 1998年11月11日

[11] 公开号 CN 1198768A

[22]申请日 96.9.13

[30]优先权

[32]95.9.15 [33]US[31]60/003,853

[86]国际申请 PCT/EP96/04046 96.9.13

[87]国际公布 WO97/10310 英 97.3.20

[85]进入国家阶段日期 98.3.31

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 L·M·克吉雷

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低粘度热熔融的一次性应用品的粘合剂
组合物

[57]摘要

本发明提供了一种特别适用于一次性应用品的低粘度的热熔融粘合剂组合物, 包括:

a) 100 重量份的 i) 和 ii) 的共混物, i) 一种氢化或未氢化的苯乙烯—二烯三嵌段共聚物, 其重均分子量为 20, 000—175, 000, 聚苯乙烯含量 10—40%重量, ii) 一种未氢化的苯乙烯—异戊二烯二嵌段共聚物, 其重均分子量为 10, 000—30, 000, 聚苯乙烯含量 10—40%重量, 其中二嵌段共聚物占共混物的 60—95%重量; 和

b) 100—275 重量份的增粘树脂, 它与二烯嵌段相容。在其优选的实施方案中, 本发明使用了 SI 二嵌段聚合物与极少量的常规的 SEBS 或 SEPS 三嵌段聚合物以生产一种粘度非常低的产品, 它可以用目前一次性应用品制造商所用类型的设备进行加工并可用于一次性应用品的装配。

权 利 要 求 书

1、一种低粘度的热熔融粘合剂组合物，包括：

a)、100重量份的i)和ii)的一种共混物，i)一种氢化或未氢化的苯乙烯-二烯三嵌段共聚物，其重均分子量为20,000-175,000，聚苯乙烯含量10-40%重量，ii)一种未氢化的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物，其重均分子量为10,000-30,000，聚苯乙烯含量10-40%重量，其中二嵌段共聚物占共混物的60-95%重量；和

b)、100-275重量份的增粘树脂，它与二烯嵌段相容。

2、权利要求1的粘合剂，其中三嵌段是苯乙烯和丁二烯或异戊二烯的一种氢化嵌段共聚物。

3、权利要求1或2的粘合剂，其中三嵌段的分子量为20,000-60,000。

4、权利要求1-2的粘合剂，其中三嵌段是苯乙烯和丁二烯或异戊二烯的一种氢化嵌段共聚物并且分子量大于125,000-175,000。

5、权利要求1-4的粘合剂，其中聚合物共混物中二嵌段的用量范围为共混物的70-95%重量。

6、权利要求5的粘合剂，其中聚合物共混物中二嵌段的用量范围为共混物的80-95%重量。

7、权利要求1的粘合剂，其中增粘树脂的存在量为150-250重量份。

8、权利要求7的粘合剂，其中增粘树脂的存在量为175-200重量份。

说 明 书

低粘度热熔融的一次性应用品的粘合剂组合物

本发明在此所述涉及热熔融粘合剂组合物，该组合物具有足够低的粘度以便可以在相对低的温度下应用（低于 176.7°C ）。特别地，本发明涉及热熔融装配粘合剂组合物，特别是用于一次性应用产品装配的粘合剂组合物。

嵌段共聚物已用于粘合剂组合物许多年了，主要是因为它们的粘结强度高及其相分离能力并且产生充当交联键的物理缔合作用，这些交联键通常通过化学硫化形成。如U. S专利3, 239, 478所记载的那些嵌段共聚物是线性或多臂的，包括放射状的或星形的，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）嵌段共聚物。这些聚合物通常具有较高的粘结强度并可以很快粘结产生良好的粘合性能。

许多这样的聚合物在某些应用领域的用途是有限的，因为聚合物的粘度对于在低于 176.7°C （ 350°F ）的相对较低的温度下加工来说太高。对此问题的一种解决办法是使主要聚合物带有较高百分比的未偶合二嵌段臂，其分子量为三嵌段聚合物分子量的一半或一半以上。另一种解决办法是加入一种高分子的单独二嵌段（因为至今还没有得到低分子量的二嵌段）。这多少降低了粘度但却具有不好的影响，降低了这些聚合物的拉伸强度和与它们所产生的粘合力。

用于装配一次性应用产品，例如一次性尿布和妇女护理用品的热熔融粘合剂（一次性应用品装配粘合剂）开始是以无规的聚丙烯、聚乙烯和/或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物为基础的。在20世纪70年代进行了开发，将SIS用于尤其是支架和机身区域并且后来还用于车底盘的装配。从那时起便趋于熔体粘度越来越低因而热熔融粘合剂可以在较低的温度下加工，这就保证了一次性用品制造商可将更薄的膜用于一次性应用品从而降低了费用并提高了产品的手感或舒适性。

开始的苯乙烯-二烯产品是以K R A T O N D - 1 1 1 1 聚合物 (S I S) (K R A T O N 为商标) 为基础的, 该聚合物当时具有比市售的 1 5 % 的苯乙烯的 S I S 聚合物更高的苯乙烯含量。后来, 使用了较高苯乙烯含量的聚合物诸如 S T E R E O N 8 4 0 聚合物 (S B S) 和 K R A T O N D - 1 1 2 2 聚合物 (支化 S B S) (S T E R E O N 为商标)。一次性应用品装配中要求具有较低的熔体粘度和较低的加工温度使得使用了这些高苯乙烯含量的产品。过去, 操作温度的下限由如下的温度限定, 即在此温度下热熔融粘合剂进行均匀适当的涂敷应用时具有足够低的粘度。该温度在 1 4 8 . 9 ° C (3 0 0 ° F) - 1 7 6 . 7 ° C (3 5 0 ° F) 范围内。工业上在大约 1 2 1 . 1 ° C (2 5 0 ° F) - 1 4 8 . 9 ° C (3 0 0 ° F) 进行操作。该发展方向依旧并且在日本市场上已变得尤其重要, 在那里需要用于一次性应用品装配的熔体粘度较低的粘合剂并最优选氢化聚合物 (S E B S 和 S E P S, 这里 E B 为氢化丁二烯嵌段, E P 为氢化异戊二烯嵌段), 是因为该类聚合物稳定性和耐热抗氧化性好。

因此, 很清楚, 需要一种热熔融粘合剂, 其特征在于, 在所述的较低温度下在一次性应用品制造中正常应用时有足够低的粘度以有助于防止在新型一次性应用品装配中所用的更薄的聚乙烯被烧穿。该粘合剂必须具有尽可能低的粘度同时还保持充分的拉伸和粘合特性。本发明提供了这样一种配方, 它由氢化聚合物制得以利用该聚合物有益的性能。

本发明提供了一种低粘度的一次性用品粘合剂组合物, 包括:

a)、100重量份 (p b w) 的 i) 和 i i) 的一种共混物, i) 一种氢化或未氢化的苯乙烯-共轭二烯三嵌段共聚物, 其重均分子量为 20, 000 - 175, 000, 聚苯乙烯含量 10 - 40% 重量, i i) 一种未氢化的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物, 其重均分子量为 10, 000 - 30, 000, 聚苯乙烯含量 10 - 40% 重量, 其中二嵌段共聚物占共混物的 60 - 95% 重量; 和

b)、100 - 275重量份 (p b w) 的增粘树脂, 它与二烯嵌段相容 (有时也称作橡胶嵌段)。

用作组分 (a, i) 的苯乙烯-共轭二烯三嵌段共聚物优选是选择氢化的嵌段共聚物, 其中只有聚(共轭二烯)嵌段尽可能地被氢化(残余不饱和度 $\leq 2\%$)。

此热熔融一次性应用品粘合剂组合物具有足够的拉伸和粘合特性(即: 聚乙烯-聚乙烯键足够强以便产物在施加外力下试图将该层拉开时产生破坏性撕裂而不是脱胶)从而成为良好的一次性应用品粘合剂, 并且其粘度足够低(在 176.7% (350°F) 用 Brookfield 粘度计测量不大于 140 厘泊)以便聚乙烯薄层可以用于一次性应用品。在优选的实施方案中, 本发明使用了 $80-95$ 重量份的低分子量 SI 二嵌段聚合物与极少的, $5-20$ 重量份, 常规的苯乙烯-二烯三嵌段聚合物, 可以是氢化的 (SEBS 或 SEPS) 或未氢化的 (SIS 或 SBS), 以及 $150-250$ 重量份的上述增粘树脂以生产一种粘度非常低的产品, 它可以用目前一次性应用品制造商所用类型的设备进行加工并仍然具有足够的强度经受一次性应用品加工时的强直和在加工后预定的用途中起作用。

含有烯属不饱和度的聚合物可以由一种或多种烯烃, 特别是二烯烃, 自身或与一种或多种链烯基芳烃单体共聚而制备。当然, 嵌段共聚物可以含有无规或示踪嵌段。

含有烯属不饱和度或含芳族和烯属不饱和度的聚合物可用阴离子引发剂或聚合催化剂制备。该类聚合物可由溶液工艺制备。当聚合至高分子量时, 至少含有烯属不饱和度的聚合物通常以固体回收, 如碎屑、粉末、粒状或类似物。当聚合至低分子量时, 可以如本发明中以液体回收。含烯属不饱和度的聚合物和含有芳族和烯属不饱和度的聚合物可以从许多供应商处买到。

总的来说, 本发明的聚合物可以在适当的溶剂中在 -150°C 至 300°C 的温度范围内, 优选 $0^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ 范围内, 通过将一种或多种单体与一种有机碱金属化合物接触而制备。特别有效的聚合引发剂是具有如下通式的有机锂化合物:

R L i

其中，R为一脂族、环脂族、烷基取代的环脂族、芳族或烷基取代的芳族的具有1-20个碳原子的烃基团并优选烷基具有4个碳原子。

可以阴离子聚合的共轭二烯包括那些含有大约4-24个碳原子的共轭二烯，诸如：1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、苯基-丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等等。由于费用低并且易得，异戊二烯和丁二烯为本发明优选使用的共轭二烯单体。可以共聚合的链烯基(乙烯基)芳烃包括乙烯基芳基化合物如：苯乙烯、各种烷基取代的苯乙烯、烷氧基取代的苯乙烯、乙烯基萘、烷基取代的乙烯基萘等等。

适合的溶剂包括用于聚合物溶液聚合的那些和包括脂族、环脂族、烷基取代的环脂族、芳族和烷基取代的芳族烃、醚类及其混合物。则合适的溶剂包括脂肪烃如：丁烷、戊烷、己烷、庚烷等，环脂烃如：环戊烷、环己烷、环庚烷等，烷基取代的环脂烃如甲基环己烷、甲基环庚烷等，芳烃如苯，烷基取代的芳烃如：甲苯、二甲苯等，醚如四氢呋喃、乙醚、二正丁醚等等。

本发明的嵌段共聚物实质上为线性的并可以通过偶合或顺序聚合而制得。顺序聚合基本上包括首先阴离子聚合A嵌段，接着在其末端阴离子聚合B嵌段，然后在该聚合物的末端阴离子聚合另一A嵌段。

总之，所述方法就是用于制备带有任何含有一反应端基聚合物的偶合聚合物，该反应端基将与所选的偶合剂上含有的一个或多个官能团发生反应。该方法特别适合由含有一个单个端基金属离子的所谓的“活性”聚合物制备偶合聚合物。现有技术中已众所周知，“活性”聚合物就是含有至少一个活性基团如直接与一碳原子键接的一个金属原子的聚合物。“活性”聚合物通过阴离子聚合可很容易地制备。

本发明提供了三个非常特殊的特性：

——可以使用低级的三嵌段而粘合剂对此应用仍然具有足够的强度，

——低分子量的S I二嵌段可以与SEBS或SEPS共混形成一相容混合物——这是非常令人惊奇的，因为来自于对过去可得的高

分子量的二嵌段的现有经验的本领域常识指出，这种类型的氢化和未氢化的聚合物不能充分相容形成相容共混物（增粘树脂用于帮助这些聚合物相容），

——如果分子量相同，S I 和 S E B S 或 S E P S 的共混物所具有的粘度低于 S E B 或 S E P 与 S E B S 或 S E P S 的共混物的粘度，但与 S I 的共混物却显示出单独使用氢化三嵌段或与氢化二嵌段结合使用的热、紫外线和粘度稳定性的优点——在聚合物共混物中含有至少 85% 的不饱和聚合物这点上这是非常令人惊奇的。

本发明的三嵌段聚合物所具有的重均分子量应为 20,000 - 175,000，因为如果分子量太低以至于苯乙烯嵌段的分子量太低而不能形成增加强度的网络时，则聚合物的拉伸强度将不足以保证出现破坏性撕裂而不是脱胶，或者如果苯乙烯含量超过 50% 则粘着性不充分并且如果分子量高于 175,000 粘度则太高。三嵌段聚合物是本组合物的微量组分以保持尽可能低的粘度。

二嵌段共聚物的重均分子量应为 10,000 - 30,000 以便保持低粘度但仍有网络（区域结构）形成，它将赋予粘合剂足够的强度。由于对整体粘度的影响，更多的二嵌段加入到共混物中时粘度变得更低，二嵌段聚合物是本组合物的较大组分。其浓度范围可为总的聚合物共混物的 60 - 95% 重量，优选 65 - 90% 重量，因为这有助于粘度减到最小并保持强度。

分子量是配方者要考虑的一个重要变量。可使用的并且仍具有 140 厘泊或更低的粘度的二嵌段的最小量对于更低分子量的聚合物共混物来说更低。这使得粘合剂熔体粘度低于 4000 cps。如果聚合物分子量低，那么粘度会更低从而需要更少的二嵌段就达到了粘度标准。聚合物的类型对这些聚合物的实用分子量范围也有影响。如果三嵌段和 / 或二嵌段被氢化，那么由于粘度限制分子量范围更低——氢化聚合物的粘度高于等量的未氢化聚合物的粘度。氢化三嵌段的分子量范围优选 20,000 - 60,000，氢化二嵌段的分子量范围优选 10,000 - 30,000。然而，如果三嵌段的分子量大于 125,000，则必须使用更多的二嵌段以达到粘度要求。在此情

况下需要 80 - 95% 重量的二嵌段。

如果需要，可将这些嵌段共聚物氢化以向粘合剂组合物提供该类聚合物的稳定性优点特性。氢化可如 U. S 再公告专利 27, 145 所公开选择性地实施。这些共聚物的氢化可以由各种各样的已建立的方法来进行，包括在催化剂如阮内镍、贵重金属如铂等、如 U. S. 专利 5, 039, 755 中的可溶的过渡金属催化剂和钛催化剂存在的条件下进行氢化。聚合物可以有不同的二烯嵌段并且这些二烯嵌段可以如 U S 专利 5, 229, 464 中所述选择性地氢化。

在此所用的三嵌段和二嵌段的优选结合是氢化的三嵌段聚合物如 SEBS 或 SEPS 和二嵌段是未氢化的苯乙烯 - 异戊二烯 (SI) 聚合物。这样优选是因为二嵌段降低了共混物的粘度但令人惊奇的是有足够的三嵌段，甚至 5%，来保持三嵌段的拉伸性能和稳定性优点。该二嵌段应占共混物的 60 - 95% 重量，优选 70 - 95%，更优选 80 - 95%。

未氢化的二嵌段也可以与未氢化的三嵌段如 SBS 或 SIS 结合。该类共混物将不具有优选的共混物的耐候性优点但用来制造良好的低粘度一次性应用品粘合剂。共混物的二嵌段含量应为 50 - 95% 重量，优选 70 - 90% 重量。氢化的二嵌段如 SEB 或 SEP 也可与氢化的或未氢化的三嵌段结合。建议二嵌段含量范围为 70 - 95% 重量，优选 75 - 90% 重量。

与聚合物相容的一种粘性促进或增粘树脂的用量应为每 100 重量份聚合物 100 - 275 重量份。在本发明的组合物中，增粘树脂优选的浓度范围很窄，为 150 pbw - 250 pbw，更优选 175 - 200，因为可得到粘度、粘着性和粘合性的最佳平衡。

有多种与这些聚合物共混物相容的增粘树脂可以使用。对特定的增粘剂的选择取决于所用的聚合物和更多的相容性和稳定性的要求。例如：氢化的增粘剂有时比通常所用的未氢化的增粘剂与氢化的聚合物更加相容，并且配方的稳定性提高而不饱和量降低。

一种常用的增粘树脂是 1, 3 - 戊二烯和 2 - 甲基 - 2 - 丁烯的软化点大约为 95℃ 的二烯 - 链烯共聚物。此树脂可以买到，商标名

为WINGTACK 95，它是按照U. S. 专利3, 577, 398所述，将60% 1, 3-戊二烯、10%异戊二烯、5%环戊二烯、15% 2-甲基-2-丁烯和大约10%二聚体进行阳离子聚合而制备的。其它增粘树脂也可使用，其中树脂共聚物含有20-80%重量的1, 3-戊二烯和80-20%重量的2-甲基-2-丁烯。按照ASTM方法E 28测定该树脂通常具有在大约80-115℃之间的环状和球状的软化点。

也可以用于本发明的组合物中的其它粘性促进树脂包括氢化松香、松香的酯类、多萜树脂、萜酚树脂和聚合的混合烯烃、较低软化点的树脂和液体树脂。液体树脂的例子如产自于HERCULES (商标)的ADTACLV (商标)树脂。为了得到良好的热氧化和颜色稳定性，优选增粘树脂为饱和树脂，如：氢化的二环戊二烯树脂，诸如：EXXON (商标)制造的ESCOREZ 5000 (商标)系列树脂，或者氢化的聚苯乙烯或聚 α -甲基苯乙烯树脂诸如HERCULES生产的REGALREZ (商标)树脂。固体树脂的软化点可为大约40℃-120℃。液体树脂，即软化点低于室温，也可与固体和液体树脂结合使用。

本发明的组合物可含有增塑剂，如橡胶增量增塑剂或配合油或有机或无机的颜料和染料。橡胶配合油在本领域已众所周知，包括高饱和物含量的油和环烷油。优选的增塑剂是高度饱和油，如：ARCO制造的TUFFLO 6056和6204油，和环烷加工油，如：SHELL制造的SHELLFLEX 371油。本发明组合物中所用的橡胶配合油的量可在0-15 phr内变化，优选为0-80 phr (TUFFLO、ARCO、SHELLFLEX、SHELL为商标)。

本发明任选的组分是稳定剂，它可防止或抑制热降解、氧化、皮层形成和颜色形成。为了在制备、使用和高温贮存组合物的过程中保护聚合物免遭热降解和氧化，一般将稳定剂加到买来的化合物中。优选主要的抗氧化剂与辅助抗氧化剂结合。该类结合包括空间位阻的酚类与亚磷酸酯或硫醚结合，如：丙酸羟基苯基酯与磷酸芳基酯或硫醚结合，

或者氨基苯酚与磷酸芳基酯结合。有用的抗氧化剂结合的具体例子包括3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯)甲烷(CIBA-GEIGY生产的IRGANOX 1010)与三(壬基苯基)-亚磷酸酯(UNIROYAL生产的POLY GARD HR)结合,IRGANOX 1010与双(2,4-二叔丁基)季戊四醇二亚磷酸酯(BORG-WARNER生产的ULTRANOX 626)结合。(IRGANOX、CIBA-GEIGY、POLYGARD、UNIROYAL、ULTRANOX、BORG-WARNER为商标)。

所有基于本发明的聚合物的组合物将包括在此所公开的各种配方组分的某一结合。对于要用的组分并没有明确的规定。熟练的配方者将选择特定类型的组分调整其浓度以正好得到用于任何具体的粘合剂配方的组合物所需要的特性结合。本领域熟练的配方者要明白用本发明的聚合物制备一次性应用品粘合剂中的极大的多变性。

本发明的粘合剂组合物的制备可以通过在高温下,优选在50℃-200℃之间,共混各组分,直到得到一均匀的共混物,通常少于3小时。各种共混方法都是本领域所知的并且任何产生均匀共混物的方法都是令人满意的。最终所得的组合物则可用于各种各样的应用中。另外,各组分可共混于一种溶剂中。

在热熔融粘合剂中使用低粘度聚合物有许多优点。首先,低粘度使得易于加工、加热(能量)要求更低、加工温度更低,这在加工过程中使聚合物降解少,并且使得配方可用于更薄的层同时避免了烧穿的问题。最后,并且在此最重要的是,由于其不寻常的低粘度、强度和粘合性能的结合,本发明的聚合物特别适合于一次性应用品粘合剂。它们还可用作热封粘合剂,是由于它们可在比通常可行的粘合剂所用的温度更低的温度下热封。

因此最后所得的粘合剂可优选用于各种各样的一次性应用品装配。此粘合剂的最重要的应用之一是一次性尿布的制造,尽管它在用于制造妇女护理产品中是很有利的。一个优选的应用是使用根据常规的“多线”或“多点”型的实施方法将少量粘合剂多级配置的技术将

其用来把聚乙烯或聚丙烯基质粘合到织物、无纺织物或其它聚乙烯或聚丙烯基质上去。尽管用于制造这些一次性应用品的装配步骤的变化取决于各个制造商，但粘合剂通常是以规则的空间间隔沿着制件的长度以线（或点）挤出。该粘合剂可在低至 121°C (250°F) 的温度下使用。本发明的粘合剂的另一优点是它可有效地通过喷雾使用。通常是将粘合剂涂于聚乙烯或聚丙烯背材上并接着将该结合物与一吸收性内芯和织物或无纺织物衬垫相配合。

实施例：

用 88% 重量的 LIQUID KRATON L V S I 101 聚合物（商标），即一种未氢化的重均分子量为 30,000、聚苯乙烯含量（PSC）15% 的苯乙烯和异戊二烯的二嵌段共聚物，和余量 KRATON G 1652（商标）聚合物，即一种氢化的重均分子量为 50,000、30% PSC 的苯乙烯和丁二烯的三嵌段共聚物制备聚合物共混物。200 重量份的 ESCOREZ 5380，即一种氢化的二环戊二烯增粘树脂的共混物连同 1 重量份的 IRGANOX 1010 抗氧化剂加入到 100 重量份的共混物中。在 176.7°C (350°F) 用 Brookfield 粘度计测得共混物的溶液粘度为 84 mPa·s（厘泊）。

此共混物的 1 密耳 ($2.54 \times 10^{-5}\text{m}$) 厚层在大约 54.4°C (130°F) - 65.6°C (150°F) 下涂敷到一块聚乙烯膜上。第二块聚乙烯放在共混物顶部。空隙留在边缘以便两层聚乙烯可以抓住。在一炉中加热此结构至 87.8°C (190°F) 并用一个一磅 (4.5 N) 的压力辊进行轧制，然后冷至室温。然后用手抓紧各层并拉开。如果两层沿着粘合剂剥开则粘合剂不够强。如果聚乙烯撕裂，则破坏性撕裂发生，粘合剂合格。在此情况下，观察到破坏性撕裂并从而粘合剂合格。

此试验证明本发明的粘合剂可制得良好的一次性应用品粘合剂。还证明粘合剂在低至 87.8°C (190°F) 下可以粘合并且也是一种良好的低温热封粘合剂。