



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308140 B

(45)授权公告日 2019.11.05

(21)申请号 201380071320.X

(22)申请日 2013.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105308140 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据  
61/756,142 2013.01.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/078446 2013.12.31

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/116395 EN 2014.07.31

(73)专利权人 汉高有限公司

地址 英国赫特福德

专利权人 汉高股份有限及两合公司  
汉高知识产权控股有限责任公司

(72)发明人 R·埃利斯 D·卡斯珀  
P·马尔基福卡 D·达克沃思  
J·施塔贝尔 S·贝尔穆德斯  
P·海斯 A·奥戴斯

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 王冬慧 于辉

(51)Int.Cl.  
C09J 11/00(2006.01)  
C09J 109/00(2006.01)

审查员 蒋瑞

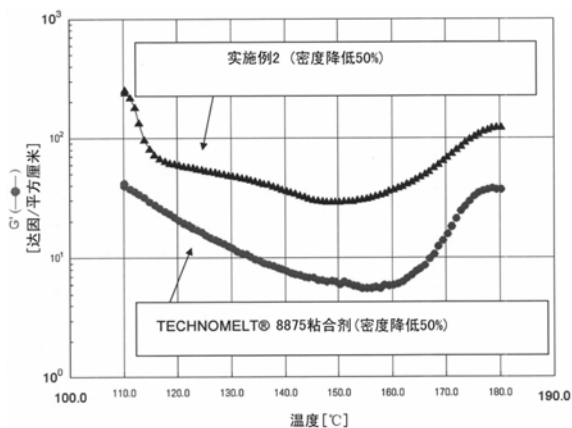
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

## (54)发明名称

可发泡热熔粘合剂组合物及其用途

## (57)摘要

本发明涉及可发泡热熔粘合剂组合物、使所述可发泡热熔粘合剂组合物发泡的方法以及使用已发泡的热熔粘合剂组合物的方法。对于包装应用,所述已发泡的热熔粘合剂提供可靠的粘合力与高的耐热性。本发明提供环境和经济上合理的粘合剂,所述粘合剂向施加有该粘合剂的包装提供足够的粘合力。



1. 可发泡粘合剂组合物,其包含:

(a) 90重量%-99.9重量%的热熔粘合剂,其中所述热熔粘合剂包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚烯烃、聚酰胺、聚酯、热塑性聚氨酯、反应性聚氨酯、聚碳酸酯、含氟聚合物、聚硅氧烷橡胶、热塑性弹性体和聚吡咯的聚合物;以及

(b) 0.1重量%-10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物;以及

(c) 任选存在的0.05重量%-10重量%的发泡促进剂,

其中所述可发泡粘合剂组合物的总重量合计100重量%,并且在使所述可发泡粘合剂组合物发泡后,已发泡的粘合剂含有20-80体积/体积%的已发泡气体或空气;并且

其中所述嵌段共聚物是烯烃嵌段共聚物,所述烯烃嵌段共聚物的根据ASTM D1238测量的熔体指数为5克/10分钟并且DSC熔点高于100°C,

所述热熔粘合剂中的聚合物与所述嵌段共聚物的比率为15:1-3:1。

2. 根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述热熔粘合剂包含苯乙烯嵌段共聚物。

3. 根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述热熔粘合剂包含聚己内酯。

4. 根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述热熔粘合剂包含任选存在的蜡、增粘剂和增塑剂。

5. 根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述热熔粘合剂包含任选存在的添加剂。

6. 根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述聚合物具有5%-60%的结晶度。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的可发泡粘合剂组合物,其中泡沫是用气体、发泡促进剂或多个微球产生的。

8. 根据权利要求1-6中任一项所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述发泡促进剂选自偶氮二甲酰胺、氧代双苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、二苯基砷-3,3'-二磺酰肼、三胍基三嗪、对甲苯磺酰氨基脒、5-苯基四唑、衣托酸酐、碳酸氢钠、柠檬酸和它们的混合物。

9. 根据权利要求7所述的可发泡粘合剂组合物,其中所述发泡促进剂选自偶氮二甲酰胺、氧代双苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、二苯基砷-3,3'-二磺酰肼、三胍基三嗪、对甲苯磺酰氨基脒、5-苯基四唑、衣托酸酐、碳酸氢钠、柠檬酸和它们的混合物。

10. 包含根据权利要求1-9中任一项所述的已发泡的粘合剂的制品。

11. 使根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物发泡的方法,其包括以下步骤:

(a) 制备可发泡粘合剂组合物,所述可发泡粘合剂组合物包含所述热熔粘合剂以及所述嵌段共聚物;

(b) 将所述可发泡粘合剂组合物加热到熔融状态;

(c) 将气体机械混合到所述熔融的可发泡粘合剂组合物中,以在基质中产生泡沫;以及

(d) 将已发泡的粘合剂组合物施加到基材上。

12. 使根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物发泡的方法,其包括以下步骤:

(a) 制备可发泡粘合剂组合物,所述可发泡粘合剂组合物包含所述热熔粘合剂、所述嵌段共聚物、以及发泡促进剂;

(b) 将所述可发泡粘合剂组合物加热到T1;

(c) 将所述可发泡粘合剂组合物加热到T2,其中所述发泡促进剂在高于T1的温度下被激活,从而使所述可发泡粘合剂发泡,以及

(d) 将已发泡的粘合剂组合物施加到基材上;并且

其中所述T2高于T1,

其中发泡促进剂选自偶氮二甲酰胺、氧代双苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、5-苯基四唑、碳酸氢钠、柠檬酸、丙烯酸类共聚物和它们的混合物。

13. 使根据权利要求1所述的可发泡粘合剂组合物发泡的方法,其包括以下步骤:

(a) 制备可发泡粘合剂组合物,所述可发泡粘合剂组合物包含所述热熔粘合剂、所述嵌段共聚物、以及多个可膨胀的微球;

(b) 将所述可发泡粘合剂组合物加热到T2,其中可膨胀的微球在高于T1的温度下被激活,从而使所述可发泡粘合剂发泡,以及

(c) 将含有膨胀的微球的所述粘合剂施加到基材上;

其中所述T2高于T1,并且

其中所述粘合剂在T1不包含膨胀的微球。

## 可发泡热熔粘合剂组合物及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可发泡热熔粘合剂组合物以及用于组装和密封箱、托盘和纸盒的方法。

### 背景技术

[0002] 将热熔粘合剂在熔融状态时施加到基材,并冷却以使粘合剂层硬化。此类粘合剂广泛地用于各种商业和工业应用,包括用于密封纸板箱(cardboard cases)、袋、托盘和纸盒(cartons);以及对于非织造制品和箔制品,用于粘结层合物。一些包装应用需要粘合剂,以在处理中在极端应力和冲击下对基材保持强烈粘结。此外,箱和纸盒在运输过程中经常会遇到非常高的温度,因此在这些应用中需要具有足够良好的耐热性的粘合剂。“足够良好的耐热性”应理解为是指已粘结的粘合剂在升高的温度,例如高于52°C (125°F) 保持纤维撕裂,并且因此在受作用于升高的温度时,不应立即软化,结果是粘合剂粘结松动和/或被粘结的部件相对于彼此偏移。

[0003] 基于各种聚合物的发泡的热熔粘合剂描述于US 5,342,858、US 5,369,136、US 6,008,262和JP H5-17730中。已发泡的粘合剂含有闭孔泡沫,在粘合剂基质中具有气泡或空气泡。使用已发泡的粘合剂具有各种经济和环境益处,包括更低的使用量、更低的成本、更少的废弃物、更低的储存需求以及更高的间隙填充能力。尽管已发泡的粘合剂的益处很多,但已发泡的粘合剂与未发泡的对应物相比通常具有较低的粘合性和较低的可靠性。

[0004] 本发明力图改善已发泡的热熔粘合剂的可靠性和粘合性。另外,可发泡热熔粘合剂和由其制得的包装提供环境和经济上更合理的产品。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及可发泡热熔粘合剂组合物、使所述可发泡热熔粘合剂组合物发泡的方法以及使用已发泡的热熔粘合剂组合物的方法。对于包装应用,所述已发泡的热熔粘合剂提供可靠的粘合性与高的耐热性。本发明提供环境和经济上合理的粘合剂,所述粘合剂向施加有该粘合剂的包装提供足够的粘合性。

[0006] 在本发明的一个实施方案中,提供可发泡热熔粘合剂组合物,其包含:约90重量%-约99.9重量%的热熔粘合剂;以及约0.1重量%-约10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物。所述可发泡热熔粘合剂组合物任选地包含约0.05重量%-约10重量%的发泡促进剂(foam cell promoter)。在发泡后,已发泡的粘合剂具有约20-约80体积/体积%的体积百分比。

[0007] 另一个实施方案提供使所述可发泡热熔粘合剂发泡的方法,其包括以下步骤:制备可发泡热熔粘合剂组合物,所述可发泡热熔粘合剂组合物包含约90重量%-约99.9重量%的热熔粘合剂以及约0.1重量%-约10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物;将所述可发泡热熔粘合剂加热到熔融状态;将气体或空气机械混合到熔融的可发泡热熔粘合剂组合物中;以及释放已发泡的热熔粘合剂。

[0008] 再一个实施方案提供使所述可发泡热熔粘合剂发泡的方法,其包括以下步骤:制备可发泡热熔粘合剂组合物,所述可发泡热熔粘合剂组合物包含约90重量%-约99.9重量%的热熔粘合剂以及约0.1重量%-约10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物;向所述粘合剂中加入约0.05重量%-约10重量%的发泡促进剂,直到形成均匀混合物;将所述可发泡粘合剂组合物在热熔体(hotmelt)中加热到一个温度(T1);然后,将所述粘合剂泵送到软管和/或喷嘴中,其中所述软管/喷嘴的温度为温度(T2)。所述T2高于T1,并且所述粘合剂在T1基本上不含任何泡沫,并且所述粘合剂在T2达到最大量或接近最大量的泡沫。以这种方式,在将粘合剂施加到基材上之前即刻产生泡沫。

[0009] 本发明的又一个实施方案提供制备纸盒、袋、箱或密封件(sealer)包装的方法,其包括以下步骤:制备可发泡热熔粘合剂组合物,所述可发泡热熔粘合剂组合物包含约90重量%-约99.9重量%的热熔粘合剂、约0.1重量%-约10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物以及任选存在的0.1重量%-约10重量%的发泡促进剂;将所述可发泡热熔粘合剂加热到熔融状态;以及将已发泡的热熔粘合剂施加到纸盒、袋、箱或密封件的基材上。

#### 附图说明

[0010] 图1是模量对温度的ARES曲线。

[0011] 图2是 $\tan\delta$ 对时间的ARES时间扫描(sweep)曲线。

[0012] 图3是泡沫高度百分比对经过时间的曲线。

#### 具体实施方式

[0013] 本文引用的所有文献的全部内容都通过引用并入。

[0014] 除非另有说明,否则重量百分比(重量%)基于进行任何发泡之前粘合剂的总重量。

[0015] 本文中使用的术语“聚合物”是指均聚物或不同(共)聚合物的掺合物。

[0016] 本发明基于以下发现:向热熔粘合剂中加入0.1重量%-10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物,提供具有可靠的粘合性和改善的耐热性的可发泡热熔粘合剂。本文所述的可发泡粘合剂组合物可用于传统的包装产品,例如袋、箱、纸盒或密封件中。所述可发泡粘合剂组合物可在对制造过程进行非常小的改变的情况下容易地在传统设备中使用。通过使用本发明的可发泡粘合剂组合物,可在用更少的粘合剂并且产生更少废弃物的情况下制造包装产品。最终的结果是环境和经济上合理的粘合剂和包装产品。

[0017] 在一个实施方案中,本发明包括可发泡热熔粘合剂组合物,所述可发泡热熔粘合剂组合物包含约90重量%-约99.9重量%的热熔粘合剂、约0.1重量%-约10重量%的含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物以及任选存在的约0.05重量%-约10重量%的发泡促进剂。在发泡后,已发泡的粘合剂具有约20-约80体积/体积%,优选约30-约70体积/体积%的体积百分比。

[0018] 所述热熔粘合剂可由任何数目的材料制成。理想的是,所述热熔粘合剂组合物包含聚合物、增粘剂、任选存在的蜡、增塑剂、油、稳定剂和添加剂。所述热熔粘合剂的类型取决于最终用途应用和所期望的性能性质。可用于本发明的可发泡热熔粘合剂的典型的热熔

粘合剂是热塑性聚合物；然而，热固性粘合剂也涵盖在内。

[0019] 热塑性热熔粘合剂可由任何数目的聚合物制成。本文中使用的聚合物包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚烯烃、聚酰胺、聚酯、热塑性聚氨酯、反应性聚氨酯、苯乙烯嵌段共聚物、聚己内酯、聚碳酸酯、含氟聚合物、聚硅氧烷橡胶、热塑性弹性体和聚吡咯。

[0020] 在优选实施方案中，所述可发泡热熔粘合剂中的热熔粘合剂包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物和聚烯烃的聚合物。

[0021] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物优选具有小于40%的乙酸乙烯酯含量，以及约5-约2,500克/10分钟的根据ASTM测量的熔体指数。

[0022] 乙烯-丙烯酸酯共聚物具有小于40%的丙烯酸酯含量，以及约5-约2500克/10分钟的根据ASTM D1238测量的熔体指数范围。乙烯-丙烯酸酯共聚物的实例包括乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-乙酸乙酯共聚物。

[0023] 聚烯烃聚合物包括C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>共聚物 and 三元共聚物。根据单体和共聚单体的选择，以及聚合中的催化剂，聚烯烃可以是基本上无定形的、半结晶的或结晶的。根据所需的结晶度和分子量，可选择单体的各种组合作为用于热熔粘合剂的聚合物。可选择具有窄的分子量分布的金属茂催化的聚烯烃以及非金属茂催化的(Zigler-Natta催化的)聚烯烃作为用于粘合剂的基础聚合物。

[0024] 优选聚烯烃的实例包括乙烯- $\alpha$ -烯烃，例如C<sub>2</sub>与C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>和/或C<sub>12</sub>，其在190°C下根据ASTM D1238测量的熔体指数为大于约5-约2,500克/10分钟并且聚合物的总结晶度为约10%-约25%。另一种优选烯烃是丙烯共聚物，例如C<sub>3</sub>与C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>和/或C<sub>12</sub>，其在190°C根据ASTM D1238测量的熔体指数为大于约5-约2,500克/10分钟并且聚合物的总结晶度为约10%-约25%。

[0025] 热塑性热熔粘合剂中的聚合物含量为约10重量%-约70重量%，优选约20重量%-约60重量%。

[0026] 基于热熔粘合剂中的聚合物来选择增粘剂。尽管增粘剂与聚合物之间的可混溶性在为热熔粘合剂组合物选择特定增粘剂时是主要因素，但在可发泡热熔粘合剂中可使用可混溶性较差的增粘剂。基于粘合剂的总重量，增粘剂组分通常可以约20重量%-约80重量%，优选约30重量%-约60重量%存在。

[0027] 如通过ASTM方法E28测定的，典型的增粘剂具有约70°C-约150°C，更优选约95°C-约130°C的环球软化点。

[0028] 有用的增粘树脂可包括任何相容的树脂或其混合物，例如天然和改性松香，包括例如脂松香、木松香、妥尔油松香、蒸馏松香、氢化松香、二聚松香、树脂酸盐和聚合松香；天然和改性松香的甘油酯和季戊四醇酯，包括例如灰木松香的甘油酯、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；天然萜烯的共聚物和三元共聚物，包括例如苯乙烯/萜烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯/萜烯；如通过ASTM方法E28-58T所测定软化点为约70°C-150°C的聚萜烯树脂；酚醛改性的萜烯树脂和其氢化衍生物，包括例如由二环萜烯和酚在酸性介质中缩合产生的树脂产物；具有约70°C-135°C的环球软化点的脂族石油烃树脂；芳族石油烃树脂和其氢化衍生物；以及脂环族石油烃树脂和其氢化衍生物。特别合适的氢化增粘剂的实例包括来自Exxon Mobil Chemicals的Escorez 5400、来

自Arakawa的Arkon P100以及来自Eastman Chemical的Regalite S1100等。此外还包括环状或无环的C<sub>5</sub>树脂以及芳族改性的无环或环状树脂。可用于实施本发明的市售松香和松香衍生物的实例包括可商购自Arizona Chemical的SYLVALITE RE 110L、SYLVARES RE 115和SYLVARES RE 104;可商购自DRT的Dertocal 140;可商购自Arakawa Chemical的Limed Rosin No.1,GB-120和Pencil C。市售的酚醛改性的萜烯树脂的实例是Sylvares TP 2040HM和Sylvares TP 300,两者均可商购自Arizona Chemical。

[0029] 在一个实施方案中,增粘剂是合成烃树脂。包括脂族或脂环族烃、芳烃、芳族改性的脂族或脂环族烃以及其混合物。

[0030] 非限制性实例包括脂族烯烃衍生树脂,例如可以WINGTACK<sup>®</sup>Extra商品名商购自Goodyear的那些和来自Exxon的ESCOREZ<sup>®</sup>1300系列。这类中的常见C<sub>5</sub>增粘树脂是软化点为约95℃的戊间二烯和2-甲基-2-丁烯的二烯-烯烃共聚物。这种树脂可以商品名Wingtack 95商购。来自Eastman的Eastotac系列也可用于本发明。

[0031] 也可使用芳烃树脂,其衍生自C<sub>9</sub>芳族/脂族烯烃并且可以商品名Norsolene商购自Sartomer和Cray Valley,以及TK芳烃树脂的Rutgers系列。Norsolene M1090是环球软化点为95-105℃的低分子量热塑性烃聚合物,并且可商购自Cray Valley。

[0032] α-甲基苯乙烯,例如来自Eastman Chemicals的Kristalex 3085和Kristalex3100、来自Arizona Chemicals的Sylvares SA 100也可在本发明中用作增粘剂。用此类α-甲基苯乙烯配制的粘合剂在121℃具有小于约1500mPa·s的最终粘度。对于一些配制物,可能需要两种或更多种所述增粘树脂的混合物。

[0033] 可将少量烷基酚醛增粘剂与上文详述的另外的增粘剂掺合,以改善这些粘合剂的高温性能。以小于粘合剂的总重量的20重量%加入的烷基酚醛树脂是相容的,并在适当组合下增加高温粘合性能。烷基酚醛树脂可以Tamanol商品名商购自Arakawa Chemical以及以数个产品系列商购自Schenectady International。

[0034] 本发明的热熔粘合剂可任选地包含蜡、增塑剂、油、稳定剂和添加剂。

[0035] 适用于本发明的蜡包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、副产物聚乙烯蜡、费托蜡、氧化费托蜡和官能化蜡,例如羟基硬脂酰胺蜡和脂肪酰胺蜡。高密度低分子量聚乙烯蜡、副产物聚乙烯蜡和费托蜡在本领域中通常称为合成的高熔点蜡。

[0036] 可用于实施本发明的石蜡包括可商购自Citgo Petroleum公司的PACEMAKER<sup>®</sup>30、32、35、37、40、42、45和53;可商购自Honeywell的ASTROKERIN<sup>®</sup>236;可商购自Moore&Munger的R-7152石蜡;可商购自Moore and Munger的R-2540;以及其它石蜡,例如可以产品名称Sasolwax5603、6203和6805商购自Sasol Wax的那些。

[0037] 这里可用的微晶蜡是具有50重量%或更多的长度为30-100个碳的环烷烃或支化烷烃的那些。它们通常比石蜡和聚乙烯蜡更少结晶,并且具有高于约70℃的熔点。实例包括VICTORY<sup>®</sup>Amber蜡,其为可商购自Baker Petrolite公司的熔点为70℃的蜡;BARECO<sup>®</sup>ES-796Amber蜡,其为可商购自Bareco的熔点为70℃的蜡;BESQUARE<sup>®</sup>175和195Amber蜡,其为熔点为80℃和90℃的微晶蜡,两者均可商购自Baker Petrolite公司;Indramic<sup>®</sup>91,其为可商购自Industrial Raw Materials的熔点为90℃的蜡;以及PETROWAX<sup>®</sup>9508Light,其为可商购自Petrowax的熔点为90℃的蜡。微晶蜡的其它实例

是可商购自Sasol Wax的Sasolwax 3971和可商购自Alfred Kochem GmbH的Microwax K4001。

[0038] 属于这一类的示例性高密度低分子量聚乙烯蜡包括可作为POLYWAX™500、POLYWAX™ 1500和POLYWAX™ 2000商购自Backer Petrolite公司的乙烯均聚物。POLYWAX™ 2000的分子量约为2000, Mw/Mn约为1.0, 在16℃的密度约为0.97克/cm<sup>3</sup>, 并且熔点约为126℃。

[0039] 当使用时, 蜡组分通常会以基于热塑性热熔粘合剂的不超过约40重量%的量存在。包含蜡组分的配制物更通常会包含不超过约40重量%的蜡组分。优选的蜡的熔融温度为49℃-121℃, 更优选66℃-110℃, 最优选82℃-104℃。

[0040] 本发明的粘合剂可任选地含有增塑剂, 包括油。合适的增塑剂包括聚丁烯、聚异丁烯、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯等。特别优选的增塑剂包括聚丁烯和聚异丁烯、邻苯二甲酸酯例如邻苯二甲酸二异十一烷基酯(DIUP)、邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)、邻苯二甲酸二辛基酯(DOP)、矿物油、脂族油、烯烃低聚物和低分子量聚合物、植物油、动物油、石蜡油、环烷油、芳香油、长链偏醚酯、烷基单酯、环氧化油、二烷基二酯、芳族二酯、烷基醚单酯和它们的混合物。在一个实施方案中, 增塑剂的数均分子量大于1000克/mol。在另一个实施方案中, 增塑剂通常以基于热塑性热熔粘合剂的总重量不超过约35重量%, 更优选不超过30重量%的量存在。

[0041] 理想的是, 本发明的热熔粘合剂还可含有至少一种稳定剂和/或至少一种抗氧化剂。加入这些化合物以保护粘合剂免于由与氧气的反应造成的降解, 所述与氧气的反应由例如热、光或来自原料例如增粘树脂的残留催化剂诱发。

[0042] 本文中包括的适用的稳定剂或抗氧化剂包括高分子量受阻酚和多官能酚, 例如含硫酚和含磷酚。受阻酚对本领域技术人员而言是已知的, 并且可以描述为紧靠近其酚羟基还含有空间庞大基团的酚类化合物。特别地, 叔丁基通常取代到苯环上在酚羟基的至少一个邻位上。在羟基附近存在这些空间庞大的取代基用以延迟其伸缩频率, 相应地, 延迟其反应性; 因此, 这种阻碍提供具有稳定性质的酚类化合物。代表性受阻酚包括1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯; 季戊四醇四-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-丙酸酯; 正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-丙酸酯; 4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基-苯酚); 4,4'-硫代双(6-叔丁基-邻-甲酚); 2,6-二叔丁基苯酚; 6-(4-羟基苯氧基)-2,4-双(正辛基硫代)-1,3,5-三嗪; 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸二-(正辛基硫代)乙酯; 以及山梨糖醇六[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-丙酸酯]。

[0043] 此类抗氧化剂可商购自Ciba Specialty Chemicals, 并且包括作为受阻酚的IRGANOX®565、1010、1076和1726。这些是主抗氧化剂, 其作为自由基清除剂并且可以单独使用或与其它抗氧化剂例如亚磷酸酯抗氧化剂, 例如可商购自Ciba Specialty Chemicals的IRGAFOS®168组合使用。亚磷酸酯催化剂被认为是次催化剂, 并且通常不单独使用。这些主要用作过氧化物分解剂。其它可商购的催化剂是可商购自Cytec Industries的CYANOX®LTDP和可商购自Albemarle公司的ETHANOX®330。许多此类抗氧化剂可商购以单独使用或与其它此类抗氧化剂组合使用。这些化合物以少量, 通常基于热塑性热熔粘合剂小于约10重量%加入热熔体中, 并且对其它物理性质没有影响。也不会影响物理性质的可加入的其它化合物是添加颜色的颜料或荧光剂, 这里仅举两个例子。

类似这些的添加剂对本领域技术人员而言是已知的。

[0044] 根据粘合剂的预期最终用途,其它添加剂例如通常加入热熔粘合剂中的颜料、染料和填料可以少量,即不超过约10重量%,掺入本发明的配制物中。

[0045] 已发现,含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物的存在有助于制备稳定的泡沫并且改善已发泡的粘结的粘合性和耐热性。这些嵌段共聚物是具有高分子量和低熔体指数的聚合物。至关重要的是,所述嵌段共聚物含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段。并不是所有的具有高分子量和低熔体指数的聚合物都可用于本发明的可发泡热熔粘合剂,并且它们不在已发泡的粘合剂中赋予所需性质。

[0046] 在一个实施方案中,刚性链段和弹性链段的交替嵌段是苯乙烯嵌段共聚物,也称为橡胶基树脂。苯乙烯嵌段共聚物可以是具有多个(大于3个)臂的线性或放射状的。苯乙烯嵌段共聚物的实例包括例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丙烯共聚物等。

[0047] 在另一个实施方案中,刚性链段和弹性链段的交替嵌段组分是通过链穿梭方法制备的烯烃嵌段共聚物(OBC)。OBC具有“硬”(高度刚性结晶)链段和“软”(高度弹性无定形)链段的嵌段。美国专利第7,524,911号和W02009/029476描述了基于OBC的粘合剂组合物。描述OBC和OBC的各种应用的其它参考文献包括W0 2006/101966、W0 2006/102016、W0 2008/005501和W0 2008/067503。

[0048] 优选的OBC聚合物组分的密度大于或等于 $0.870\text{克}/\text{cm}^3$ ,在 $190^\circ\text{C}$ 根据ASTM D1238测量的熔体指数等于或大于5克/10分钟,并且DSC熔点高于 $100^\circ\text{C}$ 。DSC熔融温度可通过本领域中的各种已知方式进行测量。这里给出的DSC熔融温度值用TA Instruments Q200差示扫描量热计测量。将约5-10mg样品封装在气密封的铝盘中,并以空气(空盘)作为参考进行,其中用氮气作为载气。将样品加热到高于样品熔点,通常不超过 $220^\circ\text{C}$ ,并保持等温5分钟。然后,将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却到 $-50^\circ\text{C}$ ,并另外保持等温5分钟以结晶。将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率第二次加热。将所得DSC数据通过峰值程序以及通过程序软件测定的峰值温度、起始温度和熔融温度进行分析。在一个实施方案中,OBC包含乙烯和至少一种选自 $\text{C}_3\text{-}10\alpha$ -烯烃的共聚单体的共聚物。在另一个实施方案中,OBC包含丙烯和至少一种选自 $\text{C}_2,4\text{-}10\alpha$ -烯烃的共聚单体的共聚物。在一个特定实施方案中,OBC组分是乙烯-辛烯共聚单体。上述OBC可以商品名INFUSE®从Dow购买。

[0049] 优选地,对于所述可发泡热熔粘合剂中的聚合物,热熔粘合剂聚合物与交替嵌段共聚物的比率为约20:1-约2:1。在另一个实施方案中,热熔粘合剂聚合物与交替嵌段共聚物的比率为约15:1-3:1。

[0050] 尽管不局限于任何特定的理论,但相信,所述嵌段聚合物的存在增强热熔粘合剂的粘合性、耐高温性和固化时间,并且这进一步使性质即使在发泡状态也能够扩展。这也增强热熔粘合剂的拉伸性质,可以实现良好的粘合性而不会发生已发泡的粘结的内聚破坏。相信闭孔泡沫留在粘合剂基质中,并且不会聚集在一起上升到粘合剂的表面并破裂。因此,已发泡的粘合剂可以闭孔结构施加并粘合到基材。已发泡的粘合剂具有凝胶状性质,并且即使在压缩和升高的温度下也保持高模量。

[0051] 本发明的可发泡粘合剂通过以下方式来制备:掺合约 $100^\circ\text{C}$ -约 $130^\circ\text{C}$ 的热熔粘合剂组分以形成均匀的掺合物。特定的温度取决于发泡剂发泡的最低温度和热熔粘合剂的熔

融温度。各种掺合方法在本领域中是已知的。然后,将熔融掺合物冷却,并且可以形成为粒状、块或膜以便储存或运输。然后,可将这些预先形成的粘合剂再加热和发泡以施加到基材上。

[0052] 根据设备,可以进行各种使可发泡热熔粘合剂发泡的方法。泡沫通常通过将热熔粘合剂组合物第一次熔融或再熔融到熔融状态形成。优选的发泡方法用气体、发泡促进剂或微球进行。

[0053] 对于用气体发泡,将熔融的热塑性组合物在足够的压力下与合适的气体混合,以形成气体在熔融的热塑性组合物中的溶液或分散体,从而形成可发泡混合物或溶液。在压力足够降低时,由于在大气压力下分配混合物而引起以下现象:在熔融的热塑性组合物中,气体以气泡的形式从溶液逸出和/或在溶液中膨胀,以在粘合剂基质中形成闭孔结构。

[0054] 气体优选为非反应性的,特别是非氧化性的,包括氮气、二氧化碳、惰性气体例如氩气和氦气,以及这些的混合物。尽管氧化性气体,例如空气通常不是优选的,但它们可用于热稳定和低温适用(例如,130-250℃)的粘合剂。

[0055] 将气体掺入可发泡热熔粘合剂中的一种合适的方法利用可商购自NORDSON®的Foam-Melter 130系统。可将可发泡热熔粘合剂组合物与气体机械混合,以提供在一定压力下的熔融粘合剂/气体溶液,以使当随后在大气压力下排放粘合剂/气体溶液时,气体从溶液释放并被俘获在热塑性材料中以形成相对均匀的泡沫。

[0056] 热塑性粘合剂必须具有足够的机械强度或刚度,以保持泡沫在粘合剂基质中的稳定性。低于500cP的粘合剂粘度不足以将泡沫保持在基质中,因为泡沫会破裂,然而对于粘度大于1,000,000的粘合剂,高压是必需的。

[0057] 在另一种方法中,将发泡促进剂加入可发泡热熔粘合剂中,以促进发泡。对于用发泡促进剂进行的发泡,将温度升高到高于发泡促进剂的分解温度的温度,T<sub>2</sub>,可在可发泡热熔粘合剂中产生气体并在粘合剂基质中形成闭孔结构。典型的发泡剂包括偶氮二甲酰胺、氨基脲、四唑、苯并噁嗪、肼和液体碳氟化合物。优选的发泡促进剂包括偶氮二甲酰胺、氧代双苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、二苯基砜-3,3'-二磺酰肼(diphenylsulfone-3,3'-disulfohydrazide)、三肼基三嗪、对甲苯磺酰氨基脲、5-苯基四唑、衣托酸酐、碳酸氢钠、柠檬酸以及它们的衍生物和组合。通过在给定的升高温度下发泡促进剂的分解来产生泡沫。基于总的可发泡粘合剂,发泡促进剂可占约0.05重量%-约10重量%,优选约0.1重量%-约8重量%,更优选约0.5重量%-约7重量%。

[0058] 发泡促进剂的分解释放N<sub>2</sub>、CO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O和/或CO<sub>2</sub>气体/蒸气,从而形成泡沫基质孔。基于发泡促进剂的分解温度,使可发泡热熔粘合剂的温度达到或高于发泡促进剂的分解温度可在粘合剂中释放气体并产生泡沫。泡沫是闭孔结构。为使方法更有效,将可发泡粘合剂在一个温度(T<sub>1</sub>)熔融,并将熔融粘合剂移动到设置为更高的温度(T<sub>2</sub>)的不同的腔室或喷嘴,其中T<sub>2</sub>高于T<sub>1</sub>。T<sub>2</sub>通常基于发泡促进剂的分解温度选择和变化。在施加压力的情况下,已发泡的粘合剂在环境压力中被压出到基材上。

[0059] T<sub>2</sub>的选择取决于发泡促进剂的分解温度和和应用温度下热熔体的粘度。软管/喷嘴的T<sub>2</sub>必须接近、等于或高于发泡促进剂的分解温度,以引发发泡促进剂的分解和使粘合剂发泡。然而,T<sub>2</sub>不应太高以致于将粘合剂的粘度降低到不能在粘合剂基质中支持泡沫的水平,例如,小于500cP。

[0060] 为了改变发泡促进剂的分解温度,另外的添加剂,例如发泡催化剂(kicker)可与发泡促进剂组合加入。示例性发泡催化剂包括氧化锌、硬脂酸锌、尿素和三乙醇胺等。

[0061] 预膨胀和可膨胀的微球也可加入可发泡热熔粘合剂中。在升高粘合剂的温度时,可膨胀微球内的发泡剂发生热分解并使微球膨胀。根据热分解的发生温度,可控制粘合剂的熔融和发泡以满足所需的应用需求。对于预膨胀微球,可将它们直接加入可发泡热熔粘合剂中,以降低密度并具有闭孔发泡特性。

[0062] 已发泡的粘合剂含有约20-约80体积/体积%,优选约30%-约70%;更优选约40%-约60%的已发泡气体或空气。

[0063] 尽管不受限于任何特定的理论,但相信,刚性链段和弹性链段的交替嵌段与热塑性热熔粘合剂的组合提高了已发泡的粘合剂的拉伸性质,以便即使在粘合剂的密度降低时使粘结的内聚强度保持在适当的水平。进一步认为,已发泡的粘合剂的闭孔结构的性质类似于凝胶,因为已发泡的粘合剂在升高的温度下具有更高的压缩和模量值。

[0064] 在本发明的另一个实施方案中,本发明的已发泡的热熔粘合剂组合物的耐热性与不具有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的已发泡的热熔粘合剂相比得到改善。所述已发泡的热熔粘合剂的耐热性与不具有含有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的嵌段共聚物的已发泡的热熔粘合剂相比升高了至少5°C或更多。本发明的已发泡的粘合剂与不具有所述嵌段共聚物的粘合剂相比耐热性升高了至少5°C,优选至少10°C。理想的是,所述粘合剂可配制用于常规和低温应用,即,可在约177°C (350°F) 和低至约93°C (200°F) 的温度下应用的配制物。它们甚至在暴露于各种温度条件下也提供优异的粘合剂粘结。

[0065] 可发泡粘合剂的施加对于本领域技术人员而言是已知的。本发明的粘合剂可通过本领域已知的任何方法施加到所需基材,并且包括但不限于用槽模(slot dyes),例如Nordson Foammelt 130。

[0066] 可将已发泡的粘合剂施加到纸板箱、袋、书、印刷制版(graphic arts)、托盘、纸盒和密封件。也可将已发泡的粘合剂施加到膜、箔和非织造材料,以形成层合物。可将已发泡的粘合剂形成为带。将可发泡粘合剂施加到膜上,冷却到指定的粘度或温度,并将第二膜直接施加在已发泡的粘合剂上,充分冷却到室温,以形成为粘合剂带。所述带可以是粘性的并且具有压敏性。可将所述带盘绕在一起并且运输和储存以备将来使用。根据粘合剂中的泡沫的水平,粘合剂具有热绝缘、减震、保护和/或压敏特性。

[0067] 实施例

[0068] 用表1-5中所示的组分制备各种粘合剂样品。通过在130-170°C组合组分直到形成均匀的混合物来制备所述粘合剂。

[0069]

表 1

	比较例 A	比较例 B	比较例 C	比较例 D	比较例 E	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其 MI 为 500-1000 克/10 分钟 (ASTM D1238; 在 190°C 测量; 2.16 kg), 并且通过 292 J/gl 的熔化热测量的结晶度为 15.8-18.3%	39.8	35	0	0	24.8	36.7	24.8	24	5
乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA), 其为 EVA 的混合物, 其 MI 为 38-470 克/10 分钟 (ASTM D1238; 在 190°C 测量; 2.16 kg), 并且通过 FTIR 测量的乙酸乙烯酯含量为 27-34%	0	0	35	0	0	0	0	0	0
乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物, 其 MI 为 0.2-30 克/10 分钟 (ASTM D1238; 在 190°C 测量; 2.16 kg), 并且通过 292 J/gl 的熔化热测量的结晶度为 10-35%	0	0	0	0	5	0	0	0	0
EnBA(35%丙烯酸丁酯; 在 190°C 的 ASTM D1238 MI 为约 300-900 克/10 分钟; 2.16 kg)	0	0	0	27	0	0	0	0	20
嵌段共聚物 (OBC; 难熔 (Infuse) 9808.15)	0	0	0	0	0	3	5	0	4
嵌段共聚物(SEBS) 苯乙烯含量为 13-30%, 在 230°C 的 ISO 1133 MI = 5-22 克/10 分钟; 5 kg	0	0	0	0	0	0	0	5.5	0
部分或完全的烃树脂	68.9	44.1	44.8	49.6	49.6	39.7	49.6	48.7	49.6
费托蜡	19.9	20	19.9	22.6	19.8	19.8	19.8	21	20.6
抗氧化剂	0.5	0.9	0.3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
在 350°F 的布氏粘度, 27 号转子	900	900	1000	900	未测得	1000	950	900	1000

[0070] 对于上述样品, 在各种密度降低和应用温度下测量固化时间和纤维撕裂百分比。

密度降低百分比在表2中给出,其中0%表示在粘合剂中没有泡沫。用机械搅拌和施加器 Nordson Foammelt 130降低样品的密度。降低百分比用密度杯通过控制粘合剂的体积和质量进行测量。下文示出了泡沫粘合剂施加器的喷嘴温度作为应用温度。将珠粒(表2中列出的重量)施加在5cm宽度的纸板基材上。然后,用手使该珠粒与另一纸板基材接触列出的(表2中列出的)固化时间。然后,在用手将基材分离后通过检查覆盖有纤维的粘结的面积%来测量纤维撕裂。纤维撕裂值(纤维撕裂%)与粘合剂的强度直接相关。

[0071] 表2.

[0072]

样品	密度降低%	应用温度/°C	珠粒重量/ g	固化时间/ 秒	纤维撕裂%
比较例 A	0	170	0.09-1	3	100
比较例 A	50-60%	170	0.06-0.08	10	5
比较例 A	30-40%	170	0.06-0.08	5	60
比较例 A	40-50%	180	0.06-0.08	5	10
比较例 A	40-50%	180	0.08-0.1	5	10
比较例 B	50-60%	170	0.06-0.08	5	0
比较例 B	50-60%	170	0.06-0.08	15	100
比较例 B	50-60%	180	0.06-0.08	5	10
比较例 B	50-60%	180	0.06-0.08	15	80
比较例 C	50-60%	150	0.07-1	5	0
比较例 C	50-60%	150	0.07-1	10	0
比较例 C	50-60%	150	0.07-1	15	100
实施例 1	50-60%	180	0.06-0.08	5	80
实施例 1	50-60%	180	0.06-0.08	10	100
实施例 2	50-60%	180	0.05-0.075	3	90
实施例 2	50-60%	180	0.05-0.075	5	100
实施例 2	50-60%	185	0.04-0.07	3	100
实施例 2	50-60%	185	0.04-0.08	5	100
实施例 3	50-60%	170	0.06-0.08	2	30
实施例 3	50-60%	170	0.06-0.08	3	100
实施例 3	50-60%	180	0.06-0.08	2	20
实施例 3	50-60%	180	0.06-0.08	3	100

[0073] 未发泡的比较例A的固化时间为3秒并且纤维撕裂为100%,但增加粘合剂中的泡沫含量(增加密度降低百分比)导致更长的固化时间和更低的纤维撕裂%。此外,对于比较例C,固化时间和纤维撕裂%值即使在相同的密度降低%、应用温度和珠粒重量下也不一致。固化时间为至少3秒的具有嵌段共聚物的实施例与不具有嵌段共聚物的比较例相比具有增加的纤维撕裂%值。

[0074] 热应力定义为经受应力的粘结破坏的温度。在下文的实施例中,使用热应力或热熔体在断裂力(本文中也称为断裂热应力)下承受升高的温度的能力来测量耐热性。使用W02009/1100414中所述的方案来测量断裂热应力。上述样品的耐热性用断裂温度测量,并且值在表3中列出。所记录的断裂温度反映粘合剂软化并且两个基材板彼此分离的温度。对至少四个样品进行了测试,并且平均断裂温度值在表3中列出。通过机械搅拌样品来降低密度

以达到如表3中所示的密度降低百分比。

[0075] 表3

[0076]

样品	密度降低%	应用温度/°C	断裂温度/°C
比较例A	0	170	63
比较例A	60%	170	53
比较例B	60%	180	49
实施例1	30%	170	60
实施例1	60%	170	57
实施例2	50%	170	64
实施例3	60%	180	58

[0077] 未发泡的比较例A的断裂温度为63°C；然而，降低密度导致低于55°C。如表3中所示，具有嵌段共聚物的实施例即使当在密度降低30%下施加时也保持高于55°C的耐热温度。具有嵌段共聚物的已发泡的粘合剂与不具有嵌段共聚物的已发泡的比较粘合剂相比产生更高的耐热性。

[0078] 对比较例E和实施例2的热应力进行了测量。将2.5g偶氮二甲酰胺加入100g表4中的样品粘合剂中，掺合直到均匀，并在给出的应用温度下施加。制备两个2"×6"瓦楞纸板（宽度为2"），其中凹槽沿2"侧延伸。将粘合剂施加在第一个瓦楞纸板的2"×2"上，并施加第二个板以重叠2"×2"。所制得的板在每侧具有2"重叠板和4"单个板。在重叠部分上，在室温下均匀地施加200g重量，保持24小时。24小时后，将一侧4"板夹紧，并在另一侧4"板的边缘施加200g重量，并将整个设备置于表4中列出的所述温度下。在每个温度下进行三个测试，并测定它们在该温度下是否通过。如果设备在所列温度下在板的一边具有200g重量下在24小时测试期间保持完好而无分层，则视为通过。

[0079] 表4

[0080]

样品	135°F	140°F	145°F
比较例E	3/3通过	3/3不合格	未测得
实施例2	3/3通过	3/3通过	3/3通过

[0081] 如表4中所示，具有嵌段共聚物的粘合剂（实施例2）与不具有嵌段共聚物的粘合剂（比较例E）相比产生更高的热应力值。使用刚性链段和弹性链段的交替嵌段是可发泡热熔粘合剂的重要部分。在已发泡的粘合剂中使用高分子量、低熔体指数的、但没有刚性链段和弹性链段的交替嵌段的聚合物不能赋予耐热性。

[0082] 粘合剂的粘合性百分比值在表5中列出。将约3-4mm直径的粘合剂珠粒在表5中列出的密度和应用温度下施加到牛皮纸板纸基材上。然后，将制品在所列储存温度下储存24小时，然后进行测试。粘合性百分比通过用手拉开两个基材并检查具有纤维的基材的百分比来测量。100%粘合表示基材完全被纤维覆盖。

[0083] 表5

[0084]

样品	密度降低%	应用温度/°C	储存温度/°C	粘合性%
----	-------	---------	---------	------

比较例A	0	170	23	100、100、100
比较例A	40%	170	23	20、30、0
比较例B	0	180	23	100、100、100
比较例B	50-60	180	23	60、50、50
实施例1	0	170	23	100、100、100
实施例1	30	170	23	100、100、100
实施例1	60	170	23	100、100、100
实施例3	0	180	23	100、100、100
实施例3	50-60	180	23	100、80、80
实施例3	0	180	0	70、90、90
实施例3	50-60	180	0	70、80、80

[0085] 如表5中所示,使比较例发泡导致较低的粘合性%。此外,在室温储存条件下,已发泡的实施例的粘合性百分比值与没有任何密度降低的那些实施例类似。另外,在0°C,实施例3甚至在密度降低是50-60%时也具有类似的粘合性值。

[0086] 具有嵌段共聚物的粘合剂与不具有嵌段共聚物的粘合剂相比在更长的时间内具有更高的泡沫高度百分比。将比较例D和实施例4在350°F以相同的方式进行发泡,并且相对于时间测量已发泡的粘合剂的高度。如图3中所示,实施例4与不具有任何嵌段共聚物的比较例D相比具有高得多的峰值泡沫并且泡沫在粘合剂中保持更长时间。

[0087] 具有嵌段共聚物的已发泡的粘合剂与不具有任何嵌段共聚物的粘合剂相比在更高的温度下具有更高的模量。如图1中所示,实施例2的模量( $G'$ )高于不具有任何嵌段共聚物的基于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的粘合剂(TECHNOMELT®8875粘合剂, Henkel公司)。

[0088] 在时间扫描条件下对相同的粘合剂进行测试,其中相对于时间测量模量。如图2中所示,实施例2的 $\tan\delta$ 曲线的值为1。这是液体与固体之间的过渡值,并且表明具有嵌段共聚物的粘合剂的凝胶状性质。

[0089] 所属领域的技术人员应了解,可在不背离本发明的精神和范围下对其进行多种修改和改变。本文所述的特定实施方案仅作为实例提供,并且本发明仅受限于各项所附权利要求以及所述权利要求所授权的等效项的全部范围。

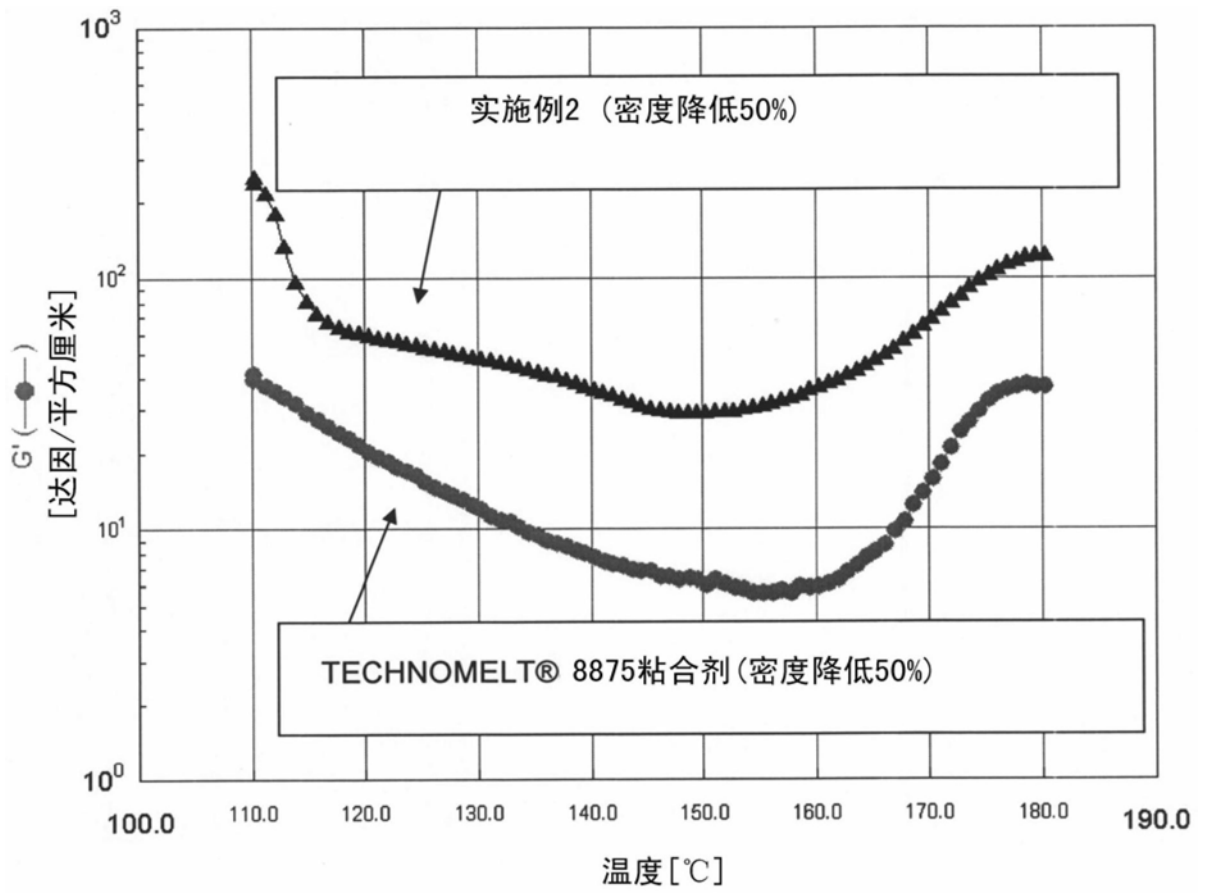


图1

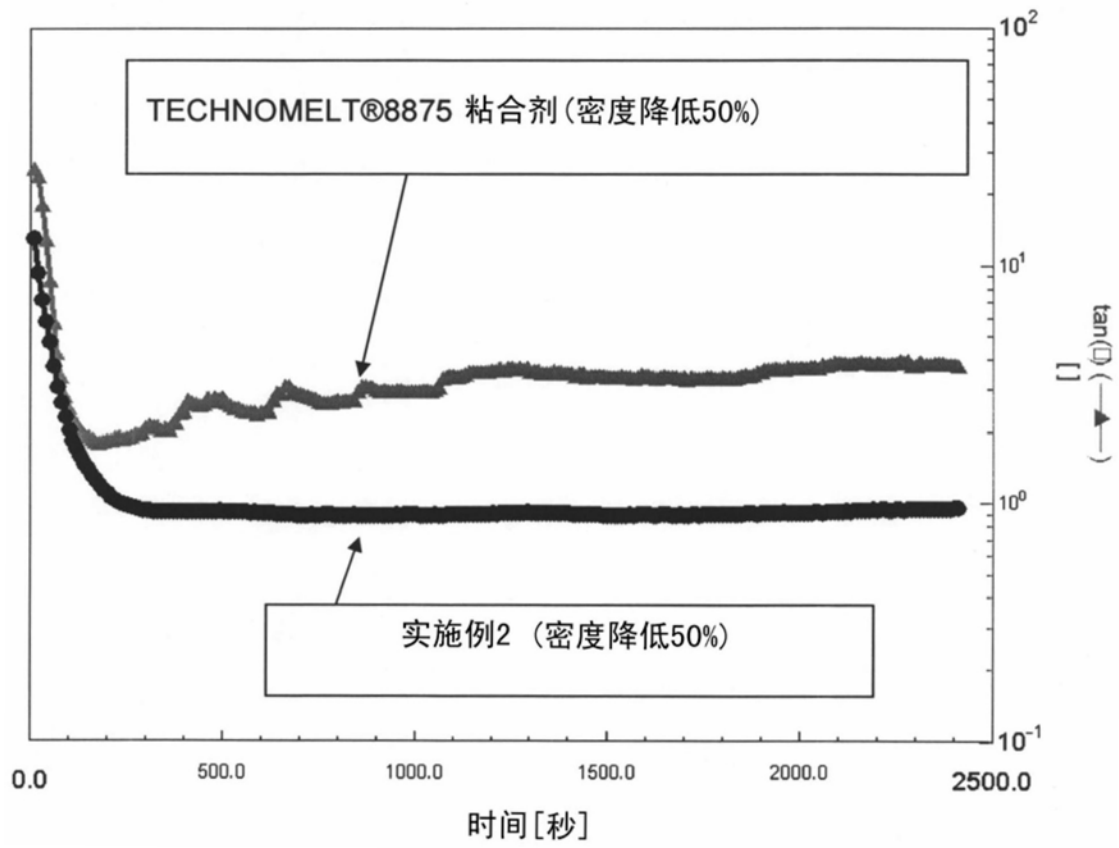


图2

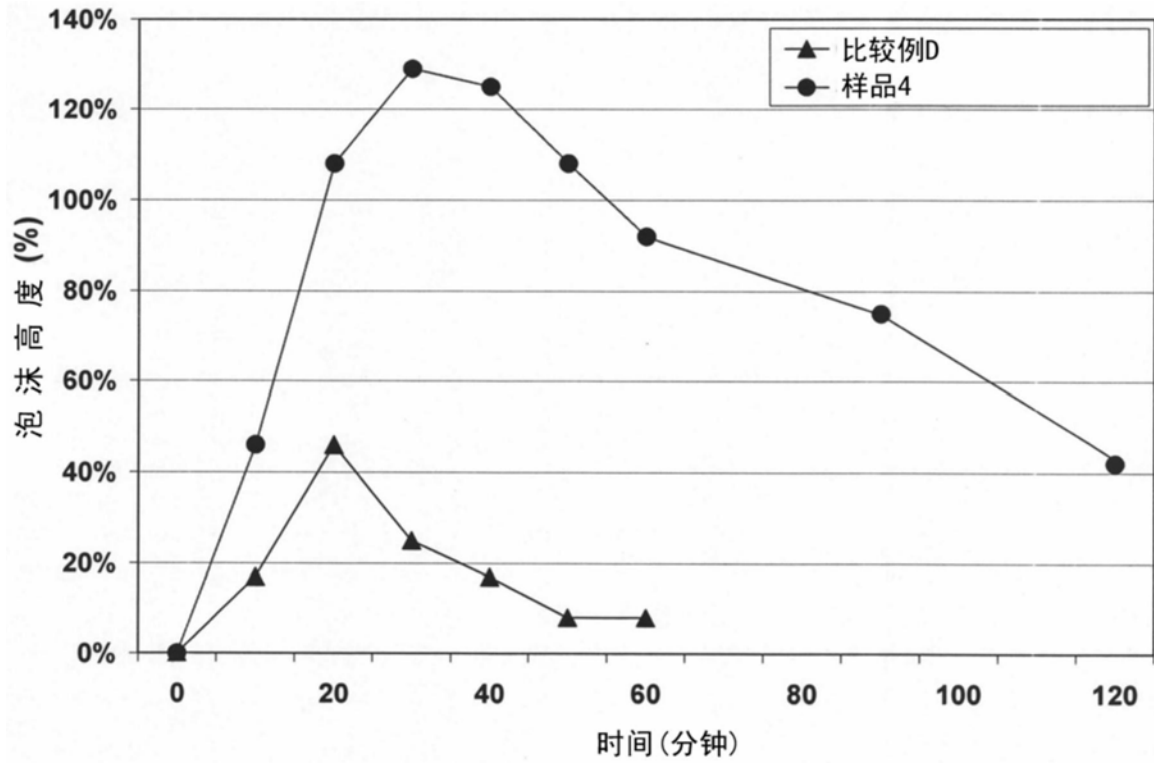


图3