



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97196697.4

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1103358C

[22] 申请日 1997.7.21 [21] 申请号 97196697.4

[30] 优先权

[32] 1996. 7. 22 [33] US [31] 60/022,538

[32] 1997. 4. 25 [33] US [31] 60/044,909

[86] 国际申请 PCT/US97/12366 1997.7.21

[87] 国际公布 WO98/03603 英 1998.1.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.22

[71] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密执安

共同专利权人 H·B·富勒许可和金融公司

[72] 发明人 R·A·杜博斯 C·L·瑞基

S·W·阿尔布里奇特

B·M·埃奇勒 T·F·卡尤夫曼

M·劳伦斯 T·H·奎恩

[56] 参考文献

CN10116174A 1987.06.17

CN1149301A 1997.05.07

EP0115434A2 1984.08.08 C09J3/14

US4956207A 1990.09.11

US5530054A 1996.06.25

US5548014A 1996.08.20

WO9400500A 1994.01.06

审查员 吴红秀

[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 6 页 说明书 66 页 附图 6 页

[54] 发明名称 热熔型粘合剂

[57] 摘要

本发明公开了一种热熔型粘合剂,它包含具有特定密度和在 350°F(177℃)下的熔体粘度的至少一种第一类均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物和选择性使用的蜡和增粘剂。尤其是,这里公开了体现以下特征的热熔型粘合剂: a) 密度为 0.850g/cm³至 0.895g/cm³的由乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ 烯烃得到的至少一种均匀线性或基本上线性的乙烯共聚体,和 b) 选择性使用的至少一种增粘树脂,和 c) 选择性使用的至少一种蜡,其中热熔型粘合剂在 150℃下具有低于约 5000 厘泊(50 克/(厘米·秒))的粘度。公开了用于粘结硬纸板或纸板的优选热熔型粘合剂,以及所制备的粘结产品。还公开了制备本发明的热熔型粘合剂的双反应器方法。

1、一种用于粘结硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂，其特征在于：

a) 至少一种由乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃在几何受限或单一位点金属茂催化剂存在下制成的密度为 $0.850-0.895\text{ g/cm}^3$ 且多分散性低于 2.5 的均匀线性或基本上线性共聚体；

b) 选择性使用的至少一种增粘树脂；和

c) 选择性使用的至少一种蜡；

其中该热熔型粘合剂在 150°C 下具有低于 5000 厘泊 (50 克/(厘米·秒)) 的粘度并能够在低于 150°C 的温度下施用。

2、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中组分(a)包含：至少两种均匀乙烯/ α -烯烃共聚体，其中的至少一种具有密度为 $0.850\text{g/cm}^3-0.895\text{g/cm}^3$ ，其中共混物的密度在 $0.850\text{g/cm}^3-0.895\text{g/cm}^3$ 的范围内。

3、权利要求 1 或 2 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的共聚体具有用具有 SC-31 回转杆且转速为 1.5rpm 的布鲁克菲尔德粘度仪测定的在 2000 厘泊 (20 克/(厘米·秒)) - 18,000 厘泊 (180 克/(厘米·秒)) 范围之内的粘度。

4、权利要求 1 和 2 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的共聚体具有用具有 SC-31 回转杆且转速为 1.5rpm 的布鲁克菲尔德粘度仪测定的在 8000 厘泊 (80 克/(厘米·秒)) - 15,000 厘泊 (150 克/(厘米·秒)) 的范围之内的粘度。

5、上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的共聚体具有小于 0.875g/cm^3 的密度。

6、上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂，其中该增粘树脂是基于烃的增粘树脂。

7、上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂，其中该蜡是高熔点蜡。

8、上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂，其中 100 克剥离值 (PAFT) 大于 40°C 。

9、上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂，其中粘合剂的粘度在 150°C 小于 2,000 厘泊 (20 克/(厘米·秒))。

10、权利要求 2 的热熔型粘合剂，其中线性共聚体或基本上线性的共聚体的共混物具有在 8000 厘泊 (80 克/(厘米·秒)) - 15,000 厘泊 (150 克/(厘米·秒)) 范围之内的粘度。

11、权利要求 2 的热熔型粘合剂，其中均匀线性共聚体或基本上线性的共聚体的共混物具有小于 $0.875\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

12、使用上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂的纸板、箱体或盘形件，其中该热熔型粘合剂在 150°C 下具有小于约 5000 厘泊 (50 克/(厘米·秒)) 的粘度并且可以在低于约 150°C 的温度下施用。

13、一种包装制品，它包含用上述权利要求中任何一项的热熔型粘合剂粘结的至少一个基底。

14、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中：

组分 (a) 是均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物，它具有密度为 $0.885 - 0.895\text{g}/\text{cm}^3$ 和在 350°F (177°C) 下熔体粘度为 3500 - 6000 厘泊 (35 - 60 克/(厘米·秒)) 和该组分以 25 - 100wt% 的量用于热熔型粘合剂中，

组分 (b) 以 0 - 50wt% 的量使用；和

组分 (c) 以 0 - 35wt% 的量使用；

前提条件是，当增粘剂以小于 20wt% 的量存在时，均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以至少 50wt% 的量存在。

15、权利要求 14 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物在热熔型粘合剂中以 30 - 100 wt% 的量存在，蜡在热熔型粘合剂中以 0 - 25wt% 的量存在，和增粘剂在热熔型粘合剂中以 0 - 50 wt% 的量存在，前提条件是，当增粘剂以小于 5 wt% 的量存在时，聚合物以大于 80wt% 的量存在。

16、权利要求 14 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物在热熔型粘合剂中以 60 - 100wt% 的量存在，蜡在热熔型粘合剂中以 0 - 25wt% 的量存在，和增粘剂在热熔型粘合剂中以 0 - 30wt% 的量存

在，前提条件是，当增粘剂以小于 5wt%的量存在时，均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以大于约 80wt%的量存在。

17、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中：

组分(a)是均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物，它具有密度为 0.860 至小于 0.875g/cm³和在 350°F(177°C)下熔体粘度为 3500-6000 厘泊(35-60 克/(厘米·秒))和该组分以 25-85wt%的量使用；

组分(b)以 5-50wt%的量使用；和

组分(c)以 0-50wt%的量使用；

前提条件是，当增粘剂以小于 20wt%的量存在时，聚合物以至少 35wt%的量存在。

18、权利要求 17 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以 25-85wt%的量存在，蜡以 0-50wt%的量存在，和增粘剂以 5-50wt%的量存在，前提条件是，当增粘剂以小于 10wt%的量存在时，均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以大于 40wt%的量存在。

19、权利要求 17 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以 25-70wt%的量存在，蜡以 0-50wt%的量存在，和增粘剂以 0-50wt%的量存在，前提条件是，当增粘剂以小于 5wt%的量存在时，均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以大于 50wt%的量存在。

20、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中：

组分(a)是均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物，它具有密度为 0.885-0.895g/cm³和在 350°F 下熔体粘度为 1500-3400 厘泊和该组分以 40-85wt%的量使用；

组分(b)以 5-30wt%的量使用；和

组分(c)以 0-45wt%的量使用；

前提条件是，当增粘剂以小于 10wt%的量使用时，聚合物以至少 50wt%的量使用。

21、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物的密度为 0.860 至小于 0.880g/cm³并以 25-85wt%的量存在，蜡以 0-50wt%的量存在，和增粘剂以 5-50wt%的量存在，前提条件是，

当蜡以小于 10wt%的量存在时，聚合物以小于 80wt%和大于 60wt%的量存在，并且当增粘剂以大于约 40wt%的量存在时，聚合物以大于 28wt%和小于 50wt%的量存在。

22、权利要求 20 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以 25-85wt%的量存在，蜡以 0-50wt%的量存在，和增粘剂以 5-50wt%的量存在，前提条件是，当蜡以小于 10wt%的量存在时，聚合物以小于 80wt%和大于 60wt%的量存在，和当增粘剂以小于 10wt%的量存在时，聚合物以大于 60wt%的量存在。

23、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中：

组分(a)是均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物，它具有密度为 0.860 至小于 0.880g/cm³和在 350°F(177°C)下熔体粘度为大于 6000 厘泊(60 克/(厘米·秒))和该组分以 25-85wt%的量使用；

组分(b)以 5-50wt%的量使用；和

组分(c)以 0-50wt%的量使用。

24、权利要求 1 的热熔型粘合剂，其中：

组分(a)是均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物，它具有密度为 0.875 至小于 0.885g/cm³和在 350°F(177°C)下熔体粘度为 3500-6000 厘泊(35-60 克/(厘米·秒))和该组分以 30-85wt%的量使用；

组分(b)以 5-50wt%的量使用；和

组分(c)以 0-35wt%的量使用；

前提条件是，当该增粘剂以小于 10wt%的量使用时，聚合物以大于 70wt%的量存在，并且当增粘剂以大于 35wt%的量存在时，聚合物以大于 35wt%和小于 60wt%的量存在。

25、权利要求 24 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以 45-85wt%的量存在，蜡以 0-50wt%的量存在，和增粘剂以 5-30wt%的量存在，前提条件是，当蜡以小于 5wt%的量存在时，聚合物以小于 80wt%和大于 65wt%的量存在。

26、权利要求 24 的热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物以 45-85wt%的量存在，蜡以 0-50wt%的量存在，和增粘剂以

5-30wt%的量存在, 前提条件是, 当增粘剂以大于20wt%的量存在时, 聚合物以小于75wt%和大于60wt%的量存在。

27、权利要求1的热熔型粘合剂, 其中组分(a)的均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物具有密度为 $0.880-0.895\text{g/cm}^3$, 其中热熔型粘合剂体现特征于对应于以下不等式:

$$PT \geq 102, 902*A-9, 96395*C+80, 2846*B+164, 944*B*C,$$

其中PT是14天室温纸张撕裂率, 和A、B和C分别是聚合物、增粘剂和蜡在热熔型粘合剂中的重量百分数。

28、权利要求1的热熔型粘合剂, 其中组分(a)的均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物具有低于 0.880g/cm^3 的密度, 其中热熔型粘合剂体现特征于对应于以下不等式

$$PT \geq 101.746*A + 38.2428*C + 86.0133*B - 56.2418*A*C + 55.2941*B*C + 1350.15*A*B*C$$

其中PT是14天室温纸张撕裂率, 和A、B和C分别是聚合物、增粘剂和蜡在热熔型粘合剂中的重量百分数。

29、按照权利要求14-28中任何一项所述的热熔型粘合剂, 其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物是乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚体。

30、权利要求29的热熔型粘合剂, 其中至少一种 C_3-C_{20} 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。

31、权利要求30的热熔型粘合剂, 其中均匀线性或基本上线性的乙烯聚合物是基本上线性的乙烯/ α -烯烃共聚体, 它具有的特征是其骨架被0.1-3个长链分支/1000个碳原子所取代。

32、权利要求29的热熔型粘合剂, 其中所述一种或多种增粘剂选自脂族 C_5 树脂、聚萜烯树脂、氢化树脂和混合的脂族-芳族树脂、松香酯、氢化松香酯和芳族 C_9 树脂。

33、一种聚合反应方法, 包括:

a. 在几何受限催化剂组合物存在下，在至少一个反应器中，通过让乙烯和至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃在溶液聚合反应条件下接触来进行反应，制备均匀线性或基本上线性的聚合物的溶液，该聚合物是乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚体，均匀线性或基本上线性的聚合物的特征是密度为 $0.850 - 0.895\text{g/cm}^3$ ；

b. 在几何受限催化剂组合物存在下，在至少一个其它反应器中，通过让乙烯和选择性使用的至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃在溶液聚合反应条件下接触来进行反应，制备具有密度为 $0.920 - 0.940\text{g/cm}^3$ 的均匀蜡的溶液；

c. 让第一个反应器中的溶液与第二个反应器中的溶液合并形成共混物的溶液；

d. 从步骤(c)的共混物的溶液中除去溶剂并回收共混物；和

e. 任意性地将增粘剂引入步骤(a)的反应器中、步骤(b) 的反应器中或步骤(b)之后的任何地方，

其中所得到的组合物具有在 150°C 下小于 5000 厘泊 (50 克/(厘米·秒)) 的粘度。

热熔型粘合剂

本发明涉及热熔型粘合剂。尤其是，本发明涉及包含至少一种第一类乙烯聚合物和选择性使用的至少一种蜡和/或增粘剂的热熔型粘合剂。特别是，本发明涉及包含至少一种乙烯与至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃的均匀线性或基本上线性共聚体的低粘度热熔型粘合剂，进一步体现特征于各共聚体具有低于 2.5 的多分散性。在本发明的一个优选的实施方案中，本发明的热熔型粘合剂能够在低于 150 °C 的施用温度施用。这些热熔型粘合剂尤其可用于包装工业中的箱体和纸箱密封，以及盘成形应用。还公开的是制备此类热熔型粘合剂的双反应器制备方法。还公开的是用于粘结硬纸板或纸板的优选热熔型粘合剂，以及包含由该热熔型粘合剂粘结的硬纸板或纸板的包装品。

热熔型粘合剂广泛用于包装工业中，诸如箱体和纸箱密封、盘成形和盒成形之类应用。被粘结的基材包括原牛皮纸和回收牛皮纸，高和低密度牛皮纸，粗纸板和各种类型的处理和涂敷牛皮纸和粗纸板。复合材料也用于诸如酒精类饮料的包装的包装应用中。这些复合材料可包括层压到铝箔上的粗纸板，后者被进一步层压到膜材如聚乙烯、聚酯薄膜、聚丙烯、聚偏二氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯和各种其它类型的膜材上。另外，这些膜材还可直接粘结于粗纸板或牛皮纸上。前述基材并不是穷举，因为有许多类型的基材、尤其复合材料已在包装工业中找到用途。

包装用的热熔型粘合剂一般通过使用活塞泵或齿轮泵挤出设备以珠粒形式挤出到基材上。热熔型粘合剂施胶设备可购自几个供应商，包括 Nordson，ITW 和 Slautterback。轮式施胶器也通常用于施加热熔型粘合剂，但不如挤出设备那么常用。

热熔型粘合剂需要对基底物具有足够的粘结性以便牢固地将包装件粘结，并且在许多情况下，热熔型粘合剂的最终用户需要全纤维撕裂式粘结，意指基本上所有的纤维沿着粘合剂施加的整个长度从基底物上脱

离下来，当粘结体用手分开时。一般来说，为了得到全纤维撕裂式粘结，热熔型粘合剂必须在 175 °C 或更高的温度下施胶。这将提高粘合剂的开放时间(open time)和降低粘度以便更好地渗透入基底物中。开放时间指粘合剂与基底物形成粘结所需的时间。

除了粘结力的要求，消费者要求在其它方面中有高性能，如热稳定性。良好的热稳定性是指产品在煮胶锅中长时间暴露于高温下颜色不变深，不产生焦油、结皮或凝胶，和随时间的变化没有显示出粘度的显著变化。高的施用温度及暴露于氧中可促使热熔型粘合剂的降解。这一问题最常常通过使用抗氧化剂如 Irganox® 565， 1010 和 1076 来消除，它们是由位于 Hawthorne, NY 的 Ciba-Geigy 生产的位阻酚 抗氧化剂。

减少焦油、结皮和凝胶形成以及变色和粘度变化的另一途径是降低热熔型粘合剂的施用温度。除改进热稳定性外，降低施用温度也将减少使熔融设备操作员严重烧伤的危险，减少为加热粘合剂所需要的用电量(节约能量)，降低维护费用，并减少因粘合剂中散发出的挥发分所带来的气味。减少来自粘合剂的气味和烟雾对消费者和对在使用热熔型粘合剂的车间中正常轮班工作的雇员特别有吸引力。

热熔型粘合剂典型地在 175 °C 施用。由于以上所述的理由，需要在低于 155 °C，和优选 135 °C - 150 °C 的温度下施用粘合剂。意欲在低于 155 °C 的施用温度下使用的基于聚合物如乙烯-丙烯酸正丁酯、乙烯-乙酸乙烯酯和聚乙烯的热熔型粘合剂是已知的。此类粘合剂一般使用低熔点原料如增粘树脂和蜡，这将牺牲粘合剂的重要物理性能如耐热性。较低的施用温度也将降低开放时间，导致在基底物中渗透不够并因此使热熔型粘合剂的粘结性变差。

在现有技术中已知的热熔型粘合剂一般包含三种组分：聚合物，增粘剂，和蜡。各组分可包含两种或多种组分的共混物，即聚合物 组分可包含两种不同聚合物的共混物。聚合物为粘合剂粘结体提供强度。增粘剂为粘合剂提供粘性，用来在粘合剂固定的同时确保物体被粘结牢固，并降低体系的粘度以使粘合剂更加容易施用于基底物上。蜡缩短开放时间/闭合时间(close time)和降低体系的粘度。现有技术中已知的某些热熔

型粘合剂还包含油来降低体系的粘度。基于先前所使用聚合物的热熔型粘合剂包括乙烯-乙酸乙烯酯 共聚物(EVA), 无规聚丙烯 (APP), 低密度聚乙烯 (LDPE), 和均匀线性乙烯/ α -烯烃共聚物。现有技术的热熔型粘合剂典型地使用大量的增粘剂以降低体系的粘度至使粘合剂更易施用于基底物上的水平, 例如, 至低于约 5000 厘泊 (50 克/(厘米·秒))的粘度。然而此类增粘剂的使用具有几个缺点, 因为增粘剂趋向于腐蚀设备, 有恶臭味, 并损害带有它的纸板的可回收性。

工业界热切希望一种这样的热熔型粘合剂, 它对有涂层的纸板和未涂敷的纸板都有良好的粘结性, 该粘合剂显示出良好的低温粘结性和/或高的剪切粘结失败温度(SAFT)。工业界更希望一种这样的热熔型粘合剂, 它显示出上述性能, 同时最大程度地减少增粘剂的使用。

U.S. Pat. No. 5,041,482(授权于 Ornsteen 等人, 1991 年 8 月 20 日)公开了在喷胶枪中使用的胶水棒型粘合剂, 它能够在 82 °C - 138 °C 之间和优选低于 121 °C 的施用温度下施用。Ornsteen 公开了熔体指数超过 750 g/10 分钟的乙烯-乙酸乙烯酯、聚乙烯和聚丙烯 聚合物。其中举例的胶水棒型粘合剂是高粘度的, 因此不适合于在包装工业中广泛使用的活塞泵或齿轮泵挤出施胶设备中使用。

U.S. Pat. No. 5,373,049(授权于 Ornstern 等人, 1994 年 12 月 13 日)描述了同样是基于聚乙烯、聚丙烯和乙烯-乙酸乙烯酯聚合物的低温熔化粘合剂。

U.S. Pat. No. 5,550,472(授权于 Liedermooy 等人, 1996 年 3 月 19 日)描述了以熔体指数为至少 600 g/10 分钟的乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物、萜烯酚类增粘树脂和低熔点合成 Fischer-Tropsch 蜡为基础的一种为低施用温度所设计的热熔型粘合剂。其中建议将少量(至多 20 wt%)的其它聚合物添加剂如典型已知的乙烯/乙酸乙烯酯、乙烯 /丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸、聚乙烯、聚丙烯、聚(丁烯-1/乙烯)和低熔体指数乙烯/丙烯酸 正丁酯共聚物添加进去。

欧洲专利申请 EP 0,721,006 A1(1996 年 7 月 10 日公开)描述了以熔体指数为至少 850 g/10 分钟的乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物与松香酯增粘

树脂和微晶蜡或链烷烃蜡的混合物为基础的热熔型包装粘合剂，它也可含有作为非主要成分的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚-(丁烯-1/乙烯)和低熔体指数乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物。所列举的粘合剂组合物显示出纤维撕裂温度在 35 °C - 40 °C 范围内，是为制冷机级别应用所设计的，并缺乏高耐热性。

U.S.专利 No. 5,326,413(1994 年 7 月 5 日授权于 Esemplare 等人)要求保护包含熔体指数为 300-500 dg/分钟(根据 ASTM D1238)的聚合物、特定的蜡和增粘剂的热熔型粘合剂。这一专利描述了乙烯/乙烯基酯共聚物的使用。

U.S.专利 No. 5,397,843(1995 年 3 月 14 日授权于 Lakshmanan 等人)描述了共混的聚合物组合物，它包含乙烯和 α -烯烃的共聚物和无定形聚丙烯和/或无定形聚烯烃的混合物，或它们的混合物。Lakshmanan 列举的例子描述了具有高浓度(至少 42.5 wt%)的共混聚合物的组合物。所列举的唯一种乙烯和 α -烯烃共聚物是 Union Carbide 的"Flexomer 9042"，其 1-丁烯含量为 15wt%和密度为 0.900 g/cm³。

这些聚乙烯型配方趋向于变刚硬和具有差的低温性能。一般，在本发明之前，与基于乙烯/乙酸乙烯酯和乙烯/丙烯酸正丁酯的热熔型粘合剂相比，基于乙烯的热熔型粘合剂组合物的粘结能力要差。虽然无定形聚烯烃的使用能够改进柔软性，但这些聚合物趋向于在粘结性上变得非常的弱，这归因于非均匀的分支分布，也趋向于引起不可预见的老化性能。同样，无定形聚烯烃趋向于在高温下软化，导致耐热性的损失和在运输和贮存过程中粘结失败的可能性。

U.S.专利 No. 5,530,054(1996 年 6 月 25 日授权于 Tse 等人)要求保护一种热熔型粘合剂组合物，该组合物主要由以下组分组成：(a) 30wt% - 70 wt%的在包含金属茂和铝氧烷的催化剂组合物存在下生产的、且具有 Mw 约 20,000-约 100,000 的乙烯和约 6wt% - 约 30 wt% C₃ - C₂₀ α -烯烃的共聚物；和(b) 烃增粘剂，它选自所列举的例子。列举的组合物是由 45 wt%的比重为 0.898 g/cm³或 0.901 g/cm³的乙烯/丁烯-1 共聚物组

成的组合物。由于举例的配方在 180 °C 下的粘度高于约 10,000 厘泊 (100 克/(厘米·秒)), 该配方不仅不适合作为低施用温度的热熔型粘合剂, 而且通常也不适合在挤出型施用设备上使用, 甚至在 180 °C 的施用温度下。此外, 列举的配方含有不超过 10wt% 的低熔点链烷烃蜡, 它对最终的粘合剂有很少的影响, 仅用于降低粘度。甚至含有蜡的配方也在 180 °C 下显示出高于约 10,000 厘泊 (100 克/(厘米·秒)) 的粘度, 并高达 67,000 厘泊 (670 克/(厘米·秒))。

U.S. 专利 No. 5,548,014 (1996 年 8 月 20 日授权于 Tse 等人) 要求保护一种热熔型粘合剂组合物, 它包含两种乙烯/ α -烯烃共聚物的共混物, 其中第一种共聚物的 Mw 是约 20,000 - 约 39,000 和第二种共聚物的 Mw 是约 40,000 - 约 100,000。所列举的每一种热熔型粘合剂均包含共聚物的共混物, 其中至少一种共聚物具有高于 2.5 的多分散性。此外, 所列举的最低密度的共聚物具有比重 0.894 g/cm³。实例是在 180 °C 下具有在 4,300 厘泊 (43 克/(厘米·秒)) 和 180,000 厘泊 (1800 克/(厘米·秒)) 范围内的高粘度的热熔型粘合剂, 绝大部分的实例是至少 10,000 厘泊 (100 克/(厘米·秒)), 此类配方因有 too 高的粘度而不能以低施用温度用于标准热熔型粘合剂挤出型施用设备中。

Tse 在 用于开发粘结于聚烯烃表面上的热熔型粘合剂的粘合剂模型的应用, 《粘合杂志 (Journal of Adhesion)》, 第 48 卷第 1 - 4 期, 149 - 167 页, 1995 中指出, 与基于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的热熔型粘合剂相比, 基于均匀线性乙烯/ α -烯烃共聚体的热熔型粘合剂显示出较高的粘度和差的拉伸强度, 但对聚烯烃表面具有较好的粘结强度, 较高的断裂应变和较低的屈服应力。

总而言之, 这些参考文献没有教导低密度均匀线性或基本上线性共聚体在低施用温度的热熔型粘合剂中的使用。这些参考文献也没有描述粘结硬纸板或纸板基材的优选的热熔型粘合剂。此外, 包装工业界希望得到具有以下优点的热熔型粘合剂: 低施用温度的热熔型粘合剂适合于再浆化 (repulping) 操作, 具有高耐热性、改进的低温性能和优异的热稳定性。本发明人已发现, 当配制成热熔型粘合剂时, 密度为 0.850 g/cm³ -

0.895 g/cm³ 的某些新型的均匀线性或基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体能够用于热熔型粘合剂，后者与现有技术相比显示出改进的粘合剂性能。

本发明涉及一种热熔型粘合剂，包含：

- a) 20 wt% - 65 wt% 的至少一种由乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α -烯烃组成、多分散性低于 2.5 和密度为 0.850 - 0.895 g/cm³ 的均匀线性或基本上线性共聚体；
- b) 10wt% - 60 wt% 的至少一种增粘树脂；和
- c) 0 - 40 wt% 的蜡。

均匀线性或基本上线性共聚体优选具有布鲁克菲尔德熔体粘度(使用回转杆 3I 和转速 1.5 rpm)为 2,000 厘泊 (20 克/(厘米·秒)) - 18,000 厘泊 (180 克/(厘米·秒))，更优选 5,000 - 17,000 厘泊 (170 克/(厘米·秒))，甚至更优选 7,000 厘泊 (70 克/(厘米·秒)) - 16,000 厘泊 (160 克/(厘米·秒))，和最优选 8,000 厘泊 (80 克/(厘米·秒)) - 15,000 厘泊 (150 克/(厘米·秒))。各自的粘度高于或低于该优选范围的共聚体的共混物都能够使用，只要所得到的共混物具有的粘度在该优选范围内。这些共聚体优选具有密度低于 0.895 g/cm³，优选低于 0.885 g/cm³ 和更优选低于 0.875 g/cm³。这些共聚体具有密度为至少 0.850 g/cm³，优选至少 0.855 g/cm³。密度比优选范围高或低的共聚体也可以使用，只要所得到的共混物具有的密度在该优选范围内。

当使用较低熔体指数的聚合物时不难获得高耐热性，因为聚合物的分子量对耐热性贡献很大。然而，对于低施用温度的热熔型粘合剂，需要使用较少量聚合物或使用低分子量的高熔体指数聚合物。因此，由于这些聚合物的折衷，高耐热性很难与低粘度同时兼顾。令人惊奇的是，本发明的粘合剂显示出与为 177 °C 的施用温度所设计的标准包装级热熔型粘合剂具有相当的耐热性，同时具有适合于低于 150 °C 的施用温度的粘度。

所得到的热熔型粘合剂在 150 °C 下的粘度低于约 5,000 厘泊 (50 克/(厘米·秒))，优选在 150 °C 下低于 3,500 厘泊 (35 克/(厘米·秒)) 和更优选在 150 °C 下低于 2,000 厘泊 (20 克/(厘米·秒))，并能够在低于 150 °C 的

温度和优选在 135 - 150 °C 之间温度施用。这些粘合剂能够通过使用标准挤出型热熔型粘合剂施用设备如由 Nordson Corp., Atlanta, GA 以及 Mercer, Slautterback 和 ITW 制造的设备来施用。

本发明的新型粘合剂组合物进一步的特征在于具有适合于回收和再制浆工艺的低密度。本发明的热熔型粘合剂显示出优异的耐热性, 剥离值(PAFT)高于 40 °C, 优选高于 50 °C 和更优选高于 60 °C, 并显示出优异的低温柔软性。这一性能上的综合使得本发明的粘合剂组合物就低温施用包装粘合剂而言与现有技术相比有很大的改进。

本发明进一步涉及用于粘结两个硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂, 它包含:

(a) 25 - 100 wt% 的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物, 密度为 0.880 - 0.895 g/cm³ 和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 3500 - 6000 厘泊(35 - 60 克/(厘米·秒));

(b) 0-50 wt% 的增粘剂;

(c) 0-35 wt% 的蜡, 它优选选自链烷烃蜡、结晶蜡、密度为 0.885-0.970g/cm³ 和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 100 - 1000 厘泊(1 - 10 克/(厘米·秒))的均匀蜡, 和其混合物; 和

前提条件是当增粘剂以低于 20 wt% 的量存在时, 均匀线性或基本上线性乙烯聚合物以至少 50wt% 的量存在。

本发明进一步涉及用于粘结两个硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂, 它包含:

(a) 25 - 85 wt% 的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物, 密度为 0.865 至小于 0.875 g/cm³ 和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 3500 至小于 6000 厘泊(35 至小于 60 克/(厘米·秒));

(b) 5 - 50 wt% 的增粘剂; 和

(c) 0 - 50wt% 蜡, 它优选选自链烷烃蜡、结晶蜡、密度为 0.885-0.970g/cm³ 和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 100 - 1000 厘泊(1 - 10 克/(厘米·秒))的均匀蜡, 和其混合物;

前提条件是当增粘剂以低于20 wt%的量存在时,聚合物以至少35 wt%的量存在。

本发明进一步涉及用于粘结两个硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂,它包含:

- (a) 25-85 wt%的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物,密度为0.860至小于0.880 g/cm³和在350°F(177°C)下熔体粘度为1500至小于3500厘泊(15-34 克/(厘米·秒));
- (b) 5-50 wt% 的增粘剂; 和
- (c) 0-50wt%蜡, 它优选选自链烷烃蜡、结晶蜡、密度为0.885-0.970g/cm³和在350°F(177°C)下熔体粘度为100-1000厘泊(1-10 克/(厘米·秒))的均匀蜡, 和其混合物;

前提条件是当增粘剂以低于20 wt%的量存在时,聚合物以至少35 wt%的量存在。

本发明还涉及用于粘结两个硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂, 它包含:

- (a) 25-85 wt%的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物,密度为0.860至小于0.880g/cm³和在350°F(177°C)下熔体粘度高于6000厘泊(60 克/(厘米·秒));
- (b) 5-50 wt% 的增粘剂; 和
- (c) 0-50wt%蜡, 它优选选自链烷烃蜡、结晶蜡、密度为0.885-0.970g/cm³和在350°F(177°C)下熔体粘度为100-1000厘泊(1-10 克/(厘米·秒))的均匀蜡, 和其混合物。

本发明进一步涉及用于粘结两个硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂,它包含:

- (a) 40-85 wt%的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物,密度为0.885至0.895 g/cm³和在350°F(177°C)下熔体粘度为1500至小于3400厘泊(15至小于35 克/(厘米·秒));
- (b) 5-30 wt% 的增粘剂; 和
- (c) 0-45wt%蜡, 它优选选自链烷烃蜡、结晶蜡、密度为0.885-

0.970g/cm³和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 100 - 1000 厘泊(1 - 10 克/(厘米·秒))的均匀蜡, 和其混合物;

前提条件是当增粘剂以低于 10 wt%的量存在时, 聚合物以至少 50 wt%的量存在。

本发明进一步涉及用于粘结两个硬纸板或纸板面的热熔型粘合剂, 它包含:

(a) 30 - 85 wt%的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物, 密度为 0.875 至小于 0.885 g/cm³和在 350°F(177 °C)下熔体粘度为 3500 - 6000 厘泊(35 - 60 克/(厘米·秒));

(b) 0 - 50wt%蜡, 它优选选自链烷烃蜡、结晶蜡、密度为 0.885-0.970g/cm³和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 100 - 1000 厘泊(1 - 10 克/(厘米·秒))的均匀蜡, 和其混合物; 和

(c) 5 - 50 wt% 的增粘剂。

本发明还提供一种聚合方法, 它包括:

a. 由乙烯和至少一种 C₃-C₂₀ α-烯烃在溶液聚合条件下, 在几何受限催化剂组合物存在下, 在至少一个反应器中接触来进行反应, 获得均匀线性或基本上线性聚合物的溶液, 该聚合物是乙烯和至少一种α-烯烃的共聚体, 均匀线性或基本上线性聚合物的特征在于密度为 0.850 - 0.895 g/cm³;

b. 由乙烯和可任选地使用的至少一种 C₃-C₂₀ α-烯烃, 在溶液聚合条件下, 在几何受限催化剂组合物存在下, 在至少一个反应器中接触来进行反应, 获得密度为 0.920 - 0.940 g/cm³ 的均匀蜡的溶液;

c. 将第一反应器的溶液与第二反应器的溶液混合形成共混物的溶液;

d. 从步骤(c)的共混物溶液中除去溶剂并回收共混物; 和

e. 任意性地将增粘剂加入到步骤(a)的反应器中, 步骤(b)的反应器中, 或加到步骤(b)的反应之后的任何位置;

其中所得到的组合物的特征在于在 150 °C下粘度低于 5000 厘泊(50 克/(厘米·秒))。

本发明进一步涉及包装制品，它包含被本发明的任何一种热熔型粘合剂粘结的两相邻硬纸板或纸板面和具有特征为有至少 80%的初始纸张撕裂率。最优选包装件是由本发明的任何一种热熔型粘合剂粘结并具有特征为在室温下经 14 天后有至少 80%纸张撕裂率，最优选在 50 °C 下经 14 天后有至少 80%纸张撕裂率。

除非另有说明，使用以下测试方法：

密度 是根据 ASTM D-792 测量的，在测量之前样品在环境条件下退火处理 24 小时。

熔体指数(I₂)，是根据 ASTM D- 1238 测量的，条件 190 °C /2.16 kg (一般称为"条件(E)")。

分子量是通过使用凝胶渗透色谱法 (GPC)，在装有三个混合多孔性色谱柱的 Waters 150 °C 高温色谱装置(Polymer Laboratories 103 , 104 , 105 和 106)中在体系温度 140 °C 下测定的。溶剂是 1,2,4-三氯苯，由它制备样品的 0.3 wt% 溶液以供注射用。流动速率是 1.0 mL/分钟和注射量是 100 微升。

分子量测定是通过使用窄分子量分布聚苯乙烯标样(购自 Polymer Laboratories)再结合洗脱体积来推算的。通过使用对聚乙烯和聚苯乙烯合适的马克-豪温克系数 (如 Williams 和 Word 在聚合物科学, Polymer Letters , Vol. 6 , (621) 1968 中所述)并运用以下等式而获得：

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

在该等式中， $a = 0.4316$ 和 $b = 1.0$ 。重均分子量 M_w 按常规方式根据下式计算： $M_w = \sum w_i \cdot M_i$ ，其中 w_i 和 M_i 分别是从小于 GPC 柱子上所洗脱下来的第 i 个级分的重量分数和分子量。

聚合物组分的熔体粘度是通过使用布鲁克菲尔德 Laboratories DVII+ 粘度计根据以下方法在一次性铝制样品筒中测定的。所使用的回转杆是 SC-31 热熔型回折杆，适合于测量在 10 - 100,000 厘泊 (0.1 - 1000 克/(厘米·秒))范围内的粘度。切削刀用来将试样切成片料，该片料的尺寸足够地小以便能够装入 1 英寸宽、5 英寸长(2.5cm 宽、13 cm 长)样品筒中。样品被放入筒内，进而插入到布鲁克菲尔德 Thermosel 并用

弯针头钳来锁紧。样品筒在底部有一缺口以使其底部适应于布鲁克菲尔德 Thermosel 以确保当回转杆插入并旋转时筒体不致于翻转。样品被加热至 350°F (177 °C)，添加附加的样品直至熔化样品比样品筒顶部低大约 1 英寸(2.5 cm)。将粘度测试装置降低以使回转杆浸入样品筒中。继续降低一直到粘度计的夹具(brackets)排列在 Thermosel 上。接通粘度计电源，并设定剪切速率，使扭矩读数处在范围 30 - 60%内。在 15 分钟内每隔一分钟读数，或直到数值稳定为止来读数，记录最终的读数。

热熔型粘合剂的熔体粘度 是在布鲁克菲尔德 Thermosel Viscometer Model LVDV 2+上通过使用 21 号回转杆测定的。

剥离和剪切(PAFT 和 SAFT)是通过将 100g 重物按剥离模式悬挂和 500g 重物按剪切模式悬挂来测定的。以 25 °C/小时速率将温度从开始温度 25 °C 升至最终 100 °C。烘箱自动记录样品破坏时的温度。每一样品通过使用玻璃棒或刮片被涂敷在牛皮纸上。所得到的涂层是 1 英寸(2.5 cm)宽的带状物，即 8-10 密耳或 0.008 - 0.010 英寸(2.0 - 2.5 cm)厚。对于每一种粘合剂使用最少 8 个试样。本发明的粘合剂与商品粘合剂组合物进行比较。

粘结试验 是按以下进行的。通过使用约 135 °C 的施用温度，1.5 秒的开放时间和 1.5 秒的固定时间或压缩时间和珠滴尺寸未压缩时为 3/32 英寸(2.4mm)，在高性能瓦楞纸上和在粘土涂敷过的粗纸板上形成粘合剂粘结体。所得到的粘结体然后在约 40°F(4.5 °C)下调理至少 24 小时，然后用手分开并测定纤维撕裂的量，按基于总粘结的百分数计。每一种粘合剂使用最少 6 个试样。粘合剂性能与两种不同的商品粘合剂组合物比较。

热稳定性试验 按以下进行。将各粘合剂的 250g 样品放入玻璃烧杯中，然后放入 275°F (135 °C)的 空气循环烘箱中并在烘箱中放置 96 小时。在 24、48、72 和 96 小时的时刻从烧杯中取出少量(约 10g - 约 20g)的粘合剂。然后对于每一时间间隔记录粘度和加德纳色度，以监控样品随时间的变化。然后记录经过 96 小时后的粘度和熔体加德纳色度。

实施例 24 - 93 的热熔型粘合剂的剪切粘结失败温度(SAFT)是根据以下方法测量的。通过使用熔化状态的所指定热熔型粘合剂来制备粘结于纸板盒的 1 英寸 × 1 英寸(2.5cm × 2.5cm)的搭接剪切粘结体。样品被垂直挂在 30 ℃ 的空气循环烘箱中, 其中从样条的底部悬挂给定的重物(典型 500g 重量)。每 30 分钟将温度提高 5 ℃, 直到粘合粘结体破坏为止。剪切破坏温度是三次 SAFT 测量值的平均值。

实施例 24 - 93 的热熔型粘合剂的剥离粘结破坏温度(悬臂式)(PAFT c-模式)是根据以下方法测量。通过使用熔化状态的所指定热熔型粘合剂来制备粘结于纸板盒的 1 英寸 × 1 英寸(2.5cm × 2.5cm)的搭接剪切试验粘结体。将两金属梁架相互以 2 英寸的距离平行排列。所制备的样品横跨在梁架上, 使 1 英寸 × 1 英寸(2.5cm × 2.5cm)的搭接剪切试验粘结体位于两梁架之间的中心。将 100g 重量施加在 1 英寸 × 1 英寸(2.5cm × 2.5cm)的搭接剪切试验粘结体上。将梁架和样品放入 30 ℃ 的空气循环烘箱中。每 30 分钟将烘箱温度提高 5 ℃, 直至粘合剂粘结体破坏为止。剥离破坏温度是三次 PAFT 测量值的平均值。

开放时间是根据以下方法测量的。所需热熔型粘合剂在 350°F (177 ℃)下熔化。将购自 Huckster Packaging (Houston, TX)的 24 pt Kraft "Post Tex Board"的 11 英寸 × 4 英寸(28cm × 10cm)测试纸板以白土侧向上的方式放置。在该测试纸板上放置熔化的热熔型粘合剂的 1 英寸(2.5 cm)珠粒。在 5 秒之后, 将 24 pt Kraft "Post Tex Board"的 1 英寸 × 4 英寸(2.5cm × 10cm)试验纸板条以纤维侧朝下的方式铺在粘合剂珠粒上。试验纸板条立即用 10 磅(3.7kg)辊辊压处理。然后每隔 5 秒再次铺放 "Post Tex Board"的附加试验纸板条并辊压, 直至没有形成粘结为止。11 英寸 × 4 英寸(28cm × 10cm)纸板在两侧被夹紧。从首先贴上的样条开始, 将每一样条缓慢地剥离, 直至没有实现纸张撕裂为止。开放时间是在粘合剂接触部位上没有实现均匀纸张撕裂之前的时间(秒)。

闭合时间是根据以下方法测量的。所需热熔型粘合剂在 350°F (177 ℃)下熔化。将购自 Huckster Packaging (Houston, TX)的 24 pt Kraft "Post Tex Board"的 11 英寸 × 4 英寸(28cm × 10cm)测试纸板以白土侧

向上的方式放置。在该测试纸板上放置熔化的热熔型粘合剂的 1 英寸(2.5 cm)珠粒。在 5 秒之后, 将 24 pt Kraft "Post Tex Board"的 1 英寸 × 4 英寸(2.5cm × 10cm)试验纸板条以纤维侧朝下的方式铺在粘合剂珠粒上并立即用 10 磅(3.7kg)辊辊压处理。5 秒之后, 按照与开放时间的测量中所采用的同样方式将样条剥离。如果实现纸张撕裂, 闭合时间是 5 秒或更短。如果没有实现纸张撕裂, 重复上述试验, 在剥离掉样条之前等待 10 秒。继续进行该试验, 直至实现纸张撕裂为止。注意, 一些样品的闭合时间可以是无限长, 如压敏粘合剂。

纸张撕裂是根据以下方法测量的。所需热熔型粘合剂在 350°F (177 °C)下熔化。将购自 Huckster Packaging (Houston, TX)的 24 pt Kraft "Post Tex Board"的 11 英寸 × 4 英寸(28cm × 10cm)测试纸板以白土侧向上的方式放置。在该测试纸板上放置熔化的热熔型粘合剂的 1 英寸(2.5 cm)珠粒。在 5 秒之后, 将 24 pt Kraft "Post Tex Board"的 1 英寸 × 4 英寸(2.5cm × 10cm)试验纸板条以纤维侧朝下的方式铺在粘合剂珠粒上并立即用 10 磅(3.7kg)辊辊压处理。对于初始纸张撕裂, 在 5 秒后, 按照与开放时间的测量中所采用的同样方式将样条剥离。肉眼观察纸张撕裂的量。对于 14 天室温纸张撕裂, 样条在室温下保持 14 天, 然后按照与在初始纸张撕裂的测定中所采用的同样方式剥离。对于在 50 °C 下的 14 天纸张撕裂, 样条在 50 °C 下保持 14 天, 然后按照与在初始纸张撕裂和 14 天室温纸张撕裂的测定中所采用的同样方式剥离。对于每一种情况, 所记录的值是三次测量值的平均值。

结晶度百分数用以下等式计算:

$$\%C = (A/292 \text{ J/g}) \times 100,$$

其中 %C 表示百分结晶度和 A 表示由差示扫描量热法(DSC)测量的乙烯的熔化热, 单位为焦耳/克(J/g)。差示扫描量热法 (DSC)数据是通过将各样品(5mg)放在铝盘上, 将样品加热至 160 °C, 以 10 °C 的速度冷却样品然后以 10 °C/分钟的速度从-30 °C 扫描至 140 °C 来记录吸热量, 使用 Perkin Elmer DSC 7。

图 1 是本发明的代表热熔型粘合剂和对比热熔型粘合剂的三轴绘图。

图 2 是本发明的代表热熔型粘合剂和对比热熔型粘合剂的平均初始纸张撕裂率的示图，其中给出的点对应于处在图 1 的三角中同样相对位置的点。

图 3 是本发明的代表热熔型粘合剂和对比热熔型粘合剂的平均 14 天室温纸张撕裂率的示图，其中给出的点对应于处在图 1 的三角中同样相对位置的点。

图 4 是本发明的代表热熔型粘合剂和对比热熔型粘合剂的平均 14 天在 50 °C 下纸张撕裂率的示图，其中给出的点对应于处在图 1 的三角中同样相对位置的点。

图 5 是对于本发明的代表热熔型粘合剂和对比热熔型粘合剂，各配方的百分结晶度(由差示扫描量热法(DSC)测定)的示图，其中给出的点对应于处在图 1 的三角中同样相对位置的点。

图 6 是本发明的代表热熔型粘合剂和对比热熔型粘合剂的熔体粘度(厘泊)对温度的曲线图。

本发明的热熔型粘合剂包含至少一种均匀线性或基本上线性聚合物和选择性使用的至少一种蜡和/或增粘剂，该聚合物是乙烯和至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚体。

这里所使用的术语“共聚体”是指共聚物或三元共聚物等，即至少一种其它共聚单体与乙烯聚合得到共聚体。

均匀线性或基本上线性聚合物是通过使用几何受限或单一位点金属茂催化剂制备的乙烯聚合物。术语“均匀”是指所有共聚单体无规分布在给定的共聚体分子中而且基本上所有的共聚体分子具有与总体共聚体相同的乙烯/共聚单体比。由差示扫描量热法(DSC)测定的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物的熔化峰将随着密度的下降和/或随着数均分子量的下降而变宽。然而，与非均匀聚合物不同，当均匀聚合物具有高于 115 °C 的熔化峰时(如对于密度高于 0.940g/cm^3 的聚合物的情况)，这些聚合物典型地不会另外具有明显的低温熔化峰。

均匀线性或基本上线性乙烯聚合物的特征是具有窄分子量分布 (M_w/M_n)。对于线性和基本上线性乙烯聚合物, M_w/M_n 优选是 1.5 - 2.5, 更优选 1.8 - 2.2。

重要的是要指出, 在本发明中使用的乙烯聚合物不同于在高压法中制备的低密度聚乙烯。一方面, 低密度聚乙烯是密度为 0.900 - 0.935 g/cm³ 的乙烯均聚物, 而在本发明中使用的乙烯聚合物需要存在共聚单体以便将密度降低至 0.900 - 0.935 g/cm³。

基本上线性的乙烯聚合物是具有长链分支的均匀聚合物。长链分支与聚合物骨架有同样的共聚单体分布并且长度可以达到与聚合物骨架同样的长度。当在本发明的实施中使用基本上线性乙烯聚合物时, 此类聚合物的特征在于聚合物骨架被 0.1 - 3 个长链分支/每 1000 个碳所取代。

测定所存在的长链分支的量的方法(定性和定量)是现有技术中已知的。

对于定性测量方法, 例如参见 U.S. 专利 No. 5,272,236 和 5,278,272, 它们公开使用表观剪切应力 - 表观剪切速率曲线, 以验证熔体破裂现象。基本上线性乙烯聚合物所具有的气体挤压流变性能应使得: (a) 在基本上线性乙烯聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比那些具有同样共聚单体并具有 I_2 、 M_w/M_n 和密度在基本上线性乙烯聚合物的这些参数的 10% 范围内的线性乙烯聚合物在表面熔体断裂开始时的临界剪切速率高至少 50%, 其中基本上线性乙烯聚合物和线性乙烯聚合物的各自的临界剪切速率是通过使用气体挤压流变仪在同样的熔体温度下测量的; 或(b) 在总体熔体破裂开始时的临界剪切速率高于 4×10^6 达因/厘米² (0.4 MPa), 根据气体挤压流变仪的测定结果。

对于定量测定方法, 例如参见 U.S. 专利 No. 5,272,236 和 5,278,272; Randall 《大分子化学物理综述》 (Rev. Macromol. Chem. Phys.), C29 (2&3), p. 285-297], 其中讨论了使用 ¹³C 核磁共振谱来测量长链分支的方法; Zimm, G.H. 和 Stockmayer, W.H., 《物理化学杂志》 (J. Chem. Phys.), 17, 1301 (1949); 和 Rudin, A., 《现代聚合物表征方法》 (Modern Methods of Polymer Characterization), John Wiley &

Sons, New York (1991) pp. 103-112, 其中讨论了与小角激光散射检测仪连接的凝胶渗透色谱法(GPC-LALLS)和与差示粘度检测仪连接的凝胶渗透色谱法(GPC-DV)的使用。

基本上线性乙烯聚合物进一步的特征在于具有不依赖于多分散性指数、即分子量分布 M_w/M_n 的变化而变化的熔体流动比(I_{10}/I_2)。这一特征使基本上线性乙烯聚合物具有高的可加工性, 尽管有窄分子量分布。

均匀线性或基本上线性乙烯聚合物是乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚体。优选的是乙烯与至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃 (例如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯)的共聚体, 其中乙烯与至少一种 C_4 - C_{20} α -烯烃、尤其是至少一种 C_6 - C_8 α -烯烃的共聚体是最优选的。

这里有用的乙烯的均匀线性或基本上线性共聚体是密度低于 0.895 g/cm^3 , 优选低于 0.885 g/cm^3 和更优选低于 0.875 g/cm^3 , 但高于 0.850 g/cm^3 和优选高于 0.855 g/cm^3 的那些共聚体。当1-辛烯用作共聚单体时, 1-辛烯以高于聚合物重量的 31wt%的量存在, 根据 ASTM D-5017 由 NMR 测得。更优选地, 共聚体的 1-辛烯共聚单体含量高于 33wt%和最优选高于 35 wt%。

优选地, 粘合剂组合物包含均匀线性或基本上线性共聚体, 其特征是具有窄分子量分布且多分散性 (M_w/M_n) 低于约 2.5, 优选约 1.5 - 2.5, 和更优选 1.8 - 2.2, 根据凝胶渗透色谱法测量的结果。

均匀线性或基本上线性乙烯聚合物的熔体指数(在 190°C 下的 I_2) 优选是 200 - 2000 g/10 分钟, 更优选 500 - 1500 g/10 分钟, 和最优选 800 - 1200g/10 分钟。

均匀线性或基本上线性共聚体优选在 350°F (177°C) 下具有布鲁克菲尔德熔体粘度 (使用回转杆 31 和转速为 1.5rpm) 为 2,000 厘泊 (20 克/(厘米·秒)) - 约 18,000 厘泊 (180 克/(厘米·秒)), 优选 5,000 厘泊 (50 克/(厘米·秒)) - 17,000 厘泊 (170 克/(厘米·秒)), 更优选 7,000 厘泊 (70 克/(厘米·秒)) - 16,000 厘泊 (160 克/(厘米·秒)), 和最优选 8,000 厘泊 (80 克/(厘米·秒)) - 15,000 厘泊 (150 克/(厘米·秒))。用于精确地描

述非常高熔体指数的聚合物时，熔体粘度是比熔体指数更优选的表达方式。

在另一个实施方案中，本发明包括共聚体的共混物，其中所得到的共聚体的共混物具有低于 0.895 g/cm^3 、优选低于 0.885 g/cm^3 和更优选低于 0.875 g/cm^3 ，但高于 0.850 g/cm^3 和优选高于 0.855 g/cm^3 的密度。所得到的共混物具有的粘度为 5,000 厘泊 (50 克/(厘米·秒)) - 18,000 厘泊 (180 克/(厘米·秒))，优选 7,000 厘泊 (70 克/(厘米·秒)) - 16,000 厘泊 (160 克/(厘米·秒)) 和更优选 8,000 厘泊 (80 克/(厘米·秒)) - 15,000 厘泊 (150 克/(厘米·秒)) 的粘度。所以各共聚体可以具有在优选范围以外的密度和/或粘度/熔体指数，条件是所得到的共聚体的共混物具有密度和粘度或熔体指数在优选范围内。

在优选的热熔型粘合剂配方中，均匀线性或基本上线性乙烯聚合物优选具有超低分子量，即，此类聚合物具有数均分子量(Mn)为不高于 11,000。

超低分子量乙烯/ α -烯烃共聚体在本发明中尤其是理想的，因为它们导致低的聚合物和配方粘度而且体现特征于峰值结晶温度高于具有同样密度的相应较高分子量物质的峰值结晶温度。在热熔型粘合剂应用中，峰值结晶温度的提高意味着闭合时间的降低，因为物质开始从热熔体快速结晶。

均匀支化线性乙烯/ α -烯烃共聚体可通过使用得到均匀短链分支分布的聚合方法(如 Elston 在 USP 3,645,992 中所述)来制备。在该聚合方法中，Elston 使用可溶性钒催化剂体系来制备此类聚合物。然而，其它如 Mitsui Petrochemical Company 和 Exxon Chemical Company 已经使用所谓的单一位点金属茂催化剂体系来制备具有均匀线性结构的聚合物。均匀线性乙烯/ α -烯烃共聚体目前以商品名 "Tafmer" 购自 Mitsui Petrochemical Company 和以商品名 "Exact" 购自 Exxon Chemical Company。

基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体可以 AffinityTM 聚烯烃塑性体购自 Dow Chemical Company。基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体可根据 U.S. 专利 No. 5,272,236 和 U.S. 专利 No. 5,278,272 中描述的技术制备。

超低分子量聚合物可根据下面所列实施例和操作程序来制备。

第一种聚合物可适宜地使用几何受限金属配合物来制备，如在 U.S. 申请序列号 No. 545,403，1990 年 7 月 3 日申请(EP-A-416,815); U.S. 申请序列号 702,475，1991 年 5 月 20 日申请(EP-A-514,828); 以及 US-A-5,470,993，5,374,696，5,231,106，5,055,438，5,057,475，5,096,867，5,064,802 和 5,132,380 中所公开。在 U.S. 序列号 720,041，1991 年 6 月 24 日申请(EP-A-514,828)中公开了某些前述几何受限催化剂的硼烷衍生物，并描述和要求保护了制备它们的方法。在 US-A 5,453,410 中阳离子型几何受限催化剂与铝氧烷的混合物被公开作为合适的烯烃聚合催化剂。

其中钛以+4 氧化态存在的几何受限金属配合物的例子包括但不限于以下这些：二甲基·(正丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(正丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二甲基·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(环十二烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基-(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(1-金刚烷基-氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二甲基·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二甲基·(1-金刚烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(IV); 二甲基·(正丁基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二苄基·(正丁基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV); 二甲基·(环十二烷基氨基)-二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(IV); 二苄基·(环十二烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(IV); 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)

基)-硅烷合钛 (IV); 二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(环十二烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(环十二烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(1-金刚烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(1-金刚烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (IV); 二甲基·(正丁基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(正丁基氨基)二甲氧基- (η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷-合钛 (IV); 二甲基·(1-金刚烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(1-金刚烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(正丁基氨基)-乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(正丁基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(环十二烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (IV); 二苄基·(环十二烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基- (η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 二甲基·(环十二烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷-合钛 (IV); 二甲基·(1-金刚烷基氨基)-乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 和 二苄基·(1-金刚烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV)。

其中钛以+3 氧化态存在的几何受限金属配合物的例子包括但不限于以下这些: 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (111); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)

硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III); 和 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (III)。

其中钛以+2 氧化态存在的几何受限金属配合物的例子包括但不限于以下这些: 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基氨基)-二甲基-(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(正丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(环十二烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (IV); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊

二烯基)硅烷-合钛 (II); 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基氨基)-二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(叔丁基氨基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(正丁基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基氨基)-二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(环十二烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基异茚基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)-二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基氨基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(正丁基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(环十二烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基-氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基氨基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(正丁基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(环十二烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)

硅烷合钛 (II); 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II); 和 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基氨基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛 (II)。

配合物能够通过使用众所周知的技术制备。该反应在合适的非干扰性溶剂中在-100 - 300 °C之间, 优选在 78 - 100 °C, 最优选在 0 - 50 °C之间的温度下进行。可使用还原剂使金属从较高氧化价态还原至较低氧化价态。合适的还原剂的例子是碱金属、碱土金属、铝和锌, 碱金属或碱土金属的合金如钠汞齐和钠钾合金, 萘基钠, 钾石墨, 烷基锂, 链烷二烯基锂或钾, 和格氏 (Grignard) 试剂。

形成配合物用的合适反应介质包括脂族和芳族烃, 醚和环状醚, 尤其支链烃如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和其混合物, 环状和脂环族烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物; 芳族和烃基-取代的芳族化合物如苯、甲苯和二甲苯, C_{1-4} 二烷基醚, (聚)亚烷基二醇的 C_{1-4} 二烷基醚 衍生物, 和四氢呋喃。前述物质的混合物也是合适的。

合适的活化用助催化剂和活化技术在下面对比文献中针对不同金属配合物进行了描述: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, EP-A-468,651 (对应于 U. S.序列 No. 07/547,718), EP-A-520,732 (对应于 U.S.序列 No. 07/876.268), WO 95/00683 (对应于 U.S.序列 No. 08/82,201) 和 EP-A520,732 (对应于 U. S. 序列 No. 07/884,966, 1992 年 5 月 1 日申请)。

这里使用的合适活化用助催化剂包括全氟化三(芳基)硼化合物类, 和最优选三(五氟苯基)硼烷; 非聚合的、相容性的、非配位的离子形成化合物(包括在氧化条件下使用此类化合物), 尤其是使用相容性、非配位阴离子的铵-、磷-、氧鎓-、碳鎓-、硅鎓或铈-盐, 和相容性、非配位阴离子的二茂铁盐。合适的活化技术包括本体电解的使用。前述活化用助催化剂和技术可以组合使用。

可用作活化助催化剂的硼化合物的举例性但非限制性的例子是: 三取代的 铵盐类, 如: 四(五氟苯基) 硼酸三甲基铵; 四(五氟苯基) 硼酸三

乙基铵；四(五氟苯基)硼酸三丙基铵；四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵；四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)铵；四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；正丁基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；苄基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯基铵；四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯基铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵；四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯基铵；和四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯基铵；

二取代的铵盐，如：四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵，和四(五氟苯基)硼酸二环己基铵；

三取代的磷盐，如：四(五氟苯基)硼酸三苯基磷；四(五氟苯基)硼酸三(邻-甲苯基)磷；和四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷；

二取代的氧鎓盐，如：四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓；四(五氟苯基)硼酸二(邻-甲苯基)氧鎓；和四(五氟苯基)硼酸二(2,6-二甲基苯基)氧鎓；和

二取代的铈盐，如：四(五氟苯基)硼酸二苯基铈；四(五氟苯基)硼酸二(邻-甲苯基)铈；和四(五氟苯基)硼酸双(2,6-二甲基苯基)铈。

其它助催化剂包括但不限于 作为离子活化助催化剂的硼化合物，它们是三取代铵盐，如：四(五氟苯基)硼酸癸基二(甲基)铵，四(五氟苯基)硼酸十二烷基二(甲基)铵，四(五氟苯基)硼酸十四烷基二(甲基)铵，四(五氟苯基)硼酸十六烷基二(甲基)铵，四(五氟苯基)硼酸十八烷基二(甲基)铵，四(五氟苯基)硼酸二十烷基二(甲基)铵，四(五氟苯基)硼酸甲基二(癸基)铵，四(五氟苯基)硼酸甲基二(十二烷基)铵，四(五氟苯基)硼酸甲基二(十四烷基)铵，四(五氟苯基)硼酸甲基二(十六烷基)

铵, 四(五氟苯基)硼酸 甲基二(十八烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 甲基二(二十烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 三癸基铵, 四(五氟苯基)硼酸 三(十二烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 三(十四烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 三(十六烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 三(十八烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 三(二十烷基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 癸基二(正丁基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 十二烷基二(正丁基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 十八烷基二(正丁基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二(十二烷基)苯基铵, 四(五氟苯基)硼酸 N-甲基-N-十二烷基苯基铵, 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二(十八烷基)(2,4,6-三甲基苯基)铵, 四(五氟苯基)硼酸 环己基二(十二烷基)铵, 和四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 甲基二(十二烷基)铵。

合适的类似取代的 铈或镧盐如, 四(五氟苯基)硼酸二(癸基)铈, 四(五氟苯基)硼酸 (正丁基)十二烷基铈, 四(五氟苯基)硼酸三癸基镧, 四(五氟苯基)硼酸 二(十八烷基)甲基镧和四(五氟苯基)硼酸三(十四烷基)镧。

最优选的活化用助催化剂是三(五氟苯基)硼烷和四(五氟苯基)硼酸二(十八烷基)甲基铵、四(五氟苯基)硼酸 二(十八烷基)(正丁基)铵盐和四(五氟苯基)硼酸 (双(氢化-牛脂烷基)甲基铵)。

铝氧烷, 尤其甲基铝氧烷或三异丁基铝改性的甲基铝氧烷 也是合适的活化剂并可用于活化金属配合物。

所使用的金属配合物: 助催化剂的摩尔比优选是 1:1000 - 2:1, 更优选 1:5 - 1.5:1, 最优选 1:2 - 1:1. 在其中金属配合物被三(五氟苯基)硼烷和三异丁基铝改性的甲基铝氧烷活化的优选情况中, 钛: 硼: 铝摩尔比典型地是 1:10:50 - 1:0.5:0.1, 最优选约 1:3:5.

可以使用载体, 尤其硅石、氧化铝或聚合物 (尤其聚(四氟乙烯)或聚烯烃)可以使用, 并且当催化剂用于气相聚合方法中是优选使用的。载体优选以能够提供 1:100,000 - 1:10, 更优选 1:50,000 - 1:20, 和最优选 1:10,000 - 1:30 的催化剂(基于金属): 载体重量比的用量使用。在大多数聚合方法中, 所使用的催化剂: 可聚合化合物的摩尔比是 10^{-12} :1 - 10^{-1} :1, 更优选 10^{-9} :1 - 10^{-5} :1.

在所有的情况下，各成分以及回收的催化剂组分必须加以保护不受氧和水汽的影响。所以，催化剂组分和催化剂必须在无氧和水汽的气氛中制备和回收。优选地，该反应在干燥、惰性气体如氮气中进行。

聚合反应能够以间歇或连续聚合方法来进行，其中制备基本上线性聚合物时需要连续聚合方法。在连续方法中，乙烯、共聚单体和任选的溶剂和二烯烃被连续地供入反应区中，并且聚合产物连续从中排出。

一般来说，均匀线性或基本上线性聚合物可以在 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的条件下聚合而成，即，反应器压力在常压 - 3500 大气压(350 MPa)范围内。反应器温度应该高于 80 °C，典型为 100 °C - 250 °C，和优选 100 °C - 150 °C，处在该范围的高限的温度即高于 100 °C 的温度有利于形成低分子量聚合物。

与反应器温度一起，氢：乙烯摩尔比影响聚合物的分子量，较高的氢气量将得到较低分子量的聚合物。当所需聚合物具有 I_2 为 1g/10 分钟时，氢气：乙烯摩尔比典型是 0:1。当所需聚合物具有 I_2 为 1000 g/10 分钟时，氢气：乙烯摩尔比典型是 0.45:1 - 0.7:1。氢气：乙烯摩尔比的上限典型是 2.2-2.5:1。

一般来说，聚合方法采用约 10 - 约 1000 psi (70 - 7000 kPa)，最优选约 40 - 约 60 psi (30 - 300 kPa) 的乙烯分压进行。聚合反应一般是在 80 - 250 °C，优选 90 - 170 °C 和最优选 95 - 140 °C 的温度下进行。

在大多数聚合反应中，催化剂：可聚合化合物的摩尔比是 10^{-12} :1 - 10^{-1} :1，更优选 10^{-9} :1 - 10^{-5} :1。

溶液聚合条件利用反应各组分的溶剂。优选的溶剂包括在反应温度下为液体的矿物油和各种烃。有用的溶剂的例子包括链烷烃如戊烷，异戊烷，己烷，庚烷，辛烷和壬烷，以及链烷烃的混合物包括煤油和 Isopar-ETM (购自 Exxon Chemicals Inc.)；环烷烃，如环戊烷和环己烷；和芳族烃，如苯，甲苯，二甲苯，乙基苯和二乙基苯。

溶剂的存在量足以在反应器中防止分相。由于溶剂用来吸收热，较少的溶剂要求使用较低绝热性的反应器。溶剂：乙烯比(重量)典型地是

2.5 : 1 - 12 : 1, 超过此范围时催化剂效率受影响。最典型的溶剂 : 乙烯比 (重量)是在 5 : 1 - 10 : 1 范围内。

至少一种第一种聚合物还可在淤浆聚合方法中通过使用如以上所述的被负载在惰性载体如硅石上的催化剂来制备。作为实际的限定, 淤浆聚合反应发生在聚合产物基本上不溶于其中的液体稀释剂中。优选地, 淤浆聚合的稀释剂是具有 5 个以下碳原子的一种或多种烃。如果需要, 饱和烃类如乙烷、丙烷或丁烷可以用作全部或部分稀释剂。同样 α -烯烃单体或不同 α -烯烃单体的混合物可以用作全部或部分稀释剂。最优选地, 稀释剂包括至少主要部分的所要聚合的 α -烯烃单体或单体混合物。

在制备用于低温应用的热熔型粘合剂中, 均匀线性或基本上线性共聚体优选以占粘合剂的 20% - 65wt%的量, 优选 25% - 45 wt%和更优选 30 wt% - 40 wt%的量存在。

另外, 均匀线性或基本上线性共聚体可与其它乙烯的均聚物、共聚物 and 三元共聚物(包括低密度聚乙烯以及接枝的和马来酸化的变体, 乙烯-乙酸乙烯酯 共聚物, 乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物, 乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物), 丙烯的均聚物、共聚物 and 三元共聚物, 和橡胶状嵌段共聚物(包括具有一般构型 A-B-A 三嵌段, A-B-A-B-A-B 多嵌段, A-B 二嵌段和星形嵌段共聚物的那些)混合使用。这些附加聚合物能够以占粘合剂的至多约 20wt%的量和优选占粘合剂的至多约 10wt%的量使用。

这里可用的蜡包括链烷烃蜡、微晶蜡、高密度低分子量聚乙烯蜡、副产物聚乙烯蜡、费-托 (Fischer-Tropsch) 蜡、氧化费-托蜡和官能化蜡如羟基硬脂酰胺蜡和脂肪酰胺蜡。在现有技术中通常使用术语“合成高熔点蜡”来包括高密度低分子量聚乙烯蜡、副产聚乙烯蜡和费-托蜡。

属于这一类的高密度低分子量聚乙烯蜡的例子包括以 PolywaxTM 500、PolywaxTM 1500 和 PolywaxTM 2000 购自 Petrolite, Inc. (Tulsa, OK) 的乙烯均聚物。PolywaxTM 2000 具有分子量约 2000, Mw/Mn 约 1.0, 在 16 °C 下密度约 0.97g/cm³, 和熔点约 126 °C。

这里可使用的链烷烃蜡是环球法熔点为约 55 °C - 约 85 °C 的那些。优选的链烷烃蜡是 Okerin® 236 TP, 购自位于 Doraville, GA 的 Astor

Wax Corporation; Penreco® 4913, 购自位于 Houston, TX 的 Pennzoil Products Co.; R-7152 链烷烃蜡, 购自位于 Shelton, CT 的 Moore & Munger; 和链烷烃蜡 1297, 购自位于 Ontario, Canada 的 International Waxes, Ltd.

其它链烷烃蜡包括以商品名 1230、1236、1240、1245、1246、1255、1260 和 1262 购自 CP Hall 的蜡。CP Hall 1246 链烷烃蜡是购自 CP Hall (Stow, OH)。CP Hall 1246 链烷烃蜡具有熔点为 143°F (62 °C), 在 210°F (99 °C) 下粘度为 4.2 厘泊 (0.042 克/(厘米·秒)) 和在 73°F (23 °C) 下比重为 0.915 g/cm³。

这里可用的微晶蜡是含有 50wt% 或更多的长度在 30 - 100 个碳原子之间的环或支化链烷烃, 它们一般具有比链烷烃和聚乙烯蜡更低的结晶度, 和具有高于约 70 °C 的熔点。例子包括 Victory® Amber 蜡, 购自位于 Tulsa, OK 的 Petrolite Corp. 的熔点为 70 °C 的蜡; Bareco® ES-796 Amber 蜡, 购自位于 Chicago, IL 的 Bareco 的熔点为 70 °C 的蜡; Okerin® 177, 购自 Astor Wax Corp. 的熔点为 80 °C 的蜡; Besquare® 175 和 195 Amber 蜡, 购自位于 Tulsa, OK 的 Petroiite Corp. 的熔点为 80 °C 和 90 °C 的微晶蜡; Indramic® 91, 购自位于 Smethport, PA 的 Industrial Raw Materials 的熔点为 90 °C 的蜡; 和 Petrowax® 9508 Light, 购自位于 New York, NY 的 Petrowax PA, Inc. 的熔点为 90 °C 的蜡。

这里使用的合成高熔点(HMP)蜡是高密度、低分子量聚乙烯蜡、副产聚乙烯蜡和费-托蜡。优选的蜡包括 Petrolite® C-4040, Polywax® 1000、2000 和 3000, 它们是购自 Petrolite Corp. 的低分子量聚乙烯蜡; Escomer® H-101, 购自 Exxon Chemical Co. 的改性聚乙烯蜡; Marcus® 100、200 和 300, 购自位于 Houston, TX 的 H.R.D. Corp. 的分公司 Marcu Chemical Co. 的低分子量副产聚乙烯蜡; Paraflint® H-1、H-4 和 H-8, 购自位于 Shelton, CT 的 Sasol-SA/Moore & Munger 公司的费-托蜡; 和 Petrolite® PX-100, 购自 Bareco 的费-托蜡。

优选的蜡，特别是当希望按双反应器方法来制备本发明的热熔型粘合剂时，将是通过使用几何受限或单一位点催化剂和通过使用以上所列方法和在下面实施例中给出的方法所制备的均匀蜡。此类聚合物是乙烯均聚物或乙烯和共聚单体的共聚体，其中共聚单体是 C_3-C_{20} α -烯烃、苯乙烯、烷基-取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、非共轭二烯或环烃属，优选 C_4-C_{20} α -烯烃或苯乙烯，和更优选 C_6-C_{20} α -烯烃。

均匀蜡在 350°F 下具有的熔体粘度 应该得到热熔型粘合剂配方的所需整体粘度和闭合时间。典型地，均匀蜡在 350°F (177°C) 下具有不高于 1000 厘泊 (10 克/(厘米·秒))、优选不高于 800 厘泊 (8 克/(厘米·秒)) 的熔体粘度，其中在 350°F (177°C) 下熔体粘度不高于 500 厘泊 (5 克/(厘米·秒)) 的均匀蜡是有用的。均匀蜡典型地在 350°F (177°C) 下具有至少 100 厘泊 (1 克/(厘米·秒))、典型地至少 120 厘泊 (1.2 克/(厘米·秒))、更典型地至少 150 厘泊 (1.5 克/(厘米·秒)) 的熔体粘度，其中从工艺经济性考虑在 350°F (177°C) 下熔体粘度为至少 200 厘泊 (2 克/(厘米·秒)) 的蜡是特别优选的。

此类聚合物，与传统的蜡相反，优选具有 M_w/M_n 为 1.5–2.5，优选 1.8–2.2。

均匀蜡具有至少 0.885 g/cm^3 ，优选至少 0.900 g/cm^3 ，更优选至少 0.920 g/cm^3 的粘度。均匀蜡具有不高于 0.970 g/cm^3 ，优选不高于 0.965 g/cm^3 ，更优选不高于 0.940 g/cm^3 的粘度。

特别对于配制在低于 150°C 的温度使用的热熔型粘合剂情况，蜡以占粘合剂的 0–40 wt%、优选占粘合剂的 15–35 wt% 和最优选占粘合剂的 20–30 wt% 的量使用，并以任意混合物形式使用。然而，蜡可用来改进成品粘合剂的固化速率，降低粘度，提高耐热性和改进机加工性。因此所使用蜡的量和类型将根据这些因素来确定。

这里所使用的术语“增粘剂”是指用来赋予热熔型粘合剂组合物以粘性的几种基于烃的组合物中的任何一种。例如，几种增粘剂包括脂族 C_5 树脂，聚萜烯树脂，氢化树脂，混合脂族-芳族树脂，松香酯，氢化松香酯和芳族 C_9 树脂。

这里使用的增粘树脂的例子包括脂族、环脂族和芳族烃和改性烃及其氢化变体；萜烯和改性萜烯及其氢化变体；和松香和松香衍生物及其氢化变体；和其混合物。这些增粘树脂具有环球软化点为 70 °C - 150 °C，和典型在 350°F (177 °C) 下具有不高于 2000 厘泊 (20 克/厘米·秒) 的粘度，根据使用布鲁克菲尔德粘度计测量的结果。它们还可以不同氢化或饱和（它也是另一个常用的术语）水平获得。有用的例子包括 Eastotac® H-100、H-115 和 H-130，购自位于 Kingsport, Tennessee 的 Eastman Chemical Co.，它们是软化点分别为 100 °C、115 °C 和 130 °C 的部分氢化的环脂族石油烃树脂。这些以表示不同氢化度的 E 级、R 级、L 级和 W 级获得，其中 E 是最低氢化的和 W 是最高氢化的。E 级具有溴值为 15，R 级具有溴值为 5，L 级具有溴值 3 和 W 级具有溴值 1。Eastman Chemical Co. 的 Eastotac® H-142R 具有软化点约 140 °C。其它有用的增粘树脂包括 Escorez® 5300 和 5400，它们是部分氢化环脂族石油烃树脂，和 Escorez® 5600，它是部分氢化芳烃改性的石油烃树脂，全部购自位于 Houston, TX 的 Exxon Chemical Co.；Wingtack® Extra，它是购自位于 Akron, OH 的 Goodyear Chemical Co. 的脂族、芳族石油烃树脂；Hercolite® 2100，它是购自位于 Wilmington, DE 的 Hercules, Inc. 的部分氢化环脂族石油烃树脂；和 Zonatac® 105 和 501 Lite，它们是从 d-苌烯制得的苯乙烯化萜烯树脂，可从位于 Panama City, FL 的 Arizona Chemical Co. 购得。

有许多种类型的以不同氢化度获得的松香和改性松香，包括树胶松香、木松香、妥尔油松香、蒸馏松香、二聚松香和聚合松香。一些特定的改性松香包括木松香和妥尔油松香的甘油和季戊四醇酯。商品级包括但不限于：Sylvatac® 1103，购自 Arizona Chemical Co. 的季戊四醇松香酯；Unitac® R-100 Lite，购自位于 Wayne, NJ 的 Union Carbide 的季戊四醇松香酯；Permalyn® 305，购自 Hercules 的丁四醇改性木松香，和 Foral 105，它是购自 Hercules 的高度氢化季戊四醇松香酯。Sylvatac® R-85 和 295 是购自 Arizona Chemical Co. 的具有 85 °C 和 95 °C 熔点的松香酸，Foral AX 是购自 Hercules, Inc. 的具有 70 °C 熔点的氢

化松香酸。Nirez V-2040 是购自 Arizona Chemical Co 的酚改性萜烯树脂。

另一种增粘剂的例子是 Piccotac 115, 它在 350°F (177 °C) 下具有大约 1600 厘泊(16 克/(厘米·秒))的粘度。其它典型增粘剂在 350°F(177 °C) 下具有远低于 1600 厘泊(16 克/(厘米·秒))的粘度, 例如 50 - 300 厘泊(0.5 - 3 克/(厘米·秒))的粘度。

脂族树脂的例子包括以商品名 Escorez™, Piccotac™, Mercurres™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™ 等获得的那些。聚萜烯树脂的例子包括以商品名 Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarez™ 等购得的那些。氢化树脂的例子包括以商品名 Escorez™, Arkon™, Clearon™ 等获得的那些。混合脂族-芳族树脂的例子包括以商品名 Escorez™, Regalite™, Hercure™, AR™, Imprez™, Norsolene™ M, Marukarez™, Arkon™ M, Quintone™ 等获得的那些。其它增粘剂也可以使用, 只要它们与均匀线性或基本上线性乙烯/α-烯烃共聚物和蜡相容即可。

在某些实施方案中, 无需使用增粘剂或用最少量的增粘剂来制备热熔型粘合剂。由于增粘剂是恶臭的, 趋向于引起机械设备的腐蚀, 和不易与回收的纸浆分离, 因此最大程度减少增粘剂的使用的热熔型粘合剂是理想的。而且, 由于增粘剂一般在升高的温度下会降解, 最大程度减少增粘剂的使用的热熔型粘合剂将显示出改进的热稳定性。当希望按双反应器构型来制备热熔型粘合剂时, 具有低于 20wt% 增粘剂, 优选低于 15 wt% 增粘剂和更优选低于 10 wt% 增粘剂的热熔型粘合剂将是优选的。

然而, 尤其对于适合在低施用温度使用的本发明热熔型粘合剂, 本发明的粘合剂包含占粘合剂的 10 - 60 wt%, 优选占粘合剂的 20 - 55wt%, 更优选占粘合剂的 25 - 50wt%, 和最优选占粘合剂的 30 - 45wt% 的增粘剂。

添加剂如抗氧化剂 (例如, 位阻酚(例如 Irganox™ 1010、Irganox™ 1076)、亚磷酸酯(例如 Irgafos™ 168))、抗粘连剂、颜料、染料、荧光增

白剂和填料也能够包括在改性配方中，它们的含量不致于干扰由本申请人所发现的改进的配方性能。

添加稳定剂和抗氧化剂以保护粘合剂免受与氧反应所引起的降解作用(由热、光或来自原料的残余催化剂等所诱发)。在本发明中降低施用温度也将有助于减少降解反应。此类抗氧化剂购自位于 Hawthorn, NY 的 Ciba Geigy 并包括 Irganox® 565、1010 和 1076，它们是位阻酚 抗氧化剂。这些是初级抗氧化剂，它们用作自由基清除剂并可以单独使用或与其它抗氧化剂 如亚磷酸酯抗氧化剂如购自 Ciba-Geigy 的 Irgafos® 168 混合使用。亚磷酸酯抗氧化剂被认为是二级抗氧化剂，一般不单独使用，主要用作过氧化物分解剂。其它可购买到的抗氧化剂是购自位于 Stamford, CT 的 Cytec Industries 公司的 Cyanox® LTDP 和购自位于 Baton Rouge, LA 的 Albemarle Corp. 的 Ethanox® 1330。许多其它抗氧化剂本身可以使用，或与其它这类抗氧化剂混合使用。当使用时，抗氧化剂典型以低于 0.5 wt%，优选低于 0.2 wt% 的量使用，基于热熔型粘合剂的总重量。

热熔型粘合剂还可进一步包含油。油典型地用于降低热熔型粘合剂的粘度。当使用时，油以低于 15wt%、优选低于 10wt % 和更优选低于 5wt% 的量存在，基于热熔型粘合剂的重量。油的实例包括白色矿物油(如 Kaydol™ 油(购自 Witco)和 Shellflex™ 371 环烷烃油(购自 Shell Oil Company)。油的用量不应使热熔型粘合剂的粘性降低至对预定应用有害的水平。

本发明的热熔型粘合剂可通过标准熔融共混方法来制备。尤其，均匀线性或基本上线性乙烯聚合物、蜡和任选的增粘剂可以在氮气气氛中在升高的温度(150 - 200 °C)下进行熔融共混，直至获得均匀混合物为止。能够生产均匀共混物而不会使热熔型粘合剂的组分降解的混合方法是令人满意的，如通过使用装有搅拌器的加热容器。

此外，第一种聚合物、蜡和任选的增粘剂可被提供给挤出涂敷机中以涂敷在底物上。

在另一种情况下，当蜡是均匀蜡时，如这里所述，优选通过使用双反应器构型来制备热熔型粘合剂，其中均匀线性或基本上线性乙烯聚合物或蜡中的一种是在第一反应器中制得，均匀线性或基本上线性乙烯聚合物或蜡中的另一种是在第二反应器中制得，增粘剂任意性地经侧臂挤出机加入进去，典型地在第二反应器之后的地方加入。应该指出的是，反应器可以串联或并联操作。借助于本发明的方法，热熔型粘合剂能够以诸如粒料、垫片或任何其它所需的形式得到。根据本文的描述通过适当改进后可用来制备均匀线性(较高分子量或超低分子量)或基本上线性乙烯/ α -烯烃共聚体、蜡和选择性使用的增粘剂的共混物的此类方法的例子公开于 WO 94/00500 和 WO 94/01052。

所得到的粘合剂典型地体现特征于：在 150 °C 下低于 5,000 厘泊 (50 克/(厘米·秒))、优选在 150 °C 下低于 3,500 厘泊 (35 克/(厘米·秒))和最优选在 150 °C 下低于 2,000 厘泊 (20 克/(厘米·秒))的布鲁克菲尔德粘度将使得它们理想地适合于低于 150 °C 和优选适合于在挤出型包装设备中的约 135 °C - 150 °C 的施用温度，如由位于 Atlanta, GA 的 Nordson Corp. 制造的那些设备。Mercer Corp.、Slautterback Corp. 和 ITW 也制造挤出型包装设备。

本发明的粘合剂配方进一步体现特征于低密度。低密度共聚体使得能够更好地粘结，这归因于更好地渗透入底物中。低密度还使它们适合于回收。低密度允许在再制浆方法中有更好的分离。本发明的乙烯的均匀线性或基本上线性共聚体的密度是低于 0.895 g/cm³，优选低于 0.885 g/cm³，和更优选低于 0.875g/cm³；并且是至少 0.850 g/cm³，优选至少 0.855g/cm³。相反，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（在包装工业中的标准基础聚合物）具有高于 0.900 g/cm³ 的密度。另外，最常用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有高于 0.940g/10 分钟的密度，其中乙酸乙烯酯含量为 28% 的那些聚合物具有高于 0.950 克/10 分钟的密度。乙烯-丙烯酸正丁酯和乙烯-丙烯酸甲酯也具有高于 0.900 g/cm³ 的密度。

本发明的热熔型粘合剂进一步体现特征于优异的耐热性和优异的柔软性。100 克剥离值是粘合剂组合物的耐热性的指数。剥离值(PAFT)是

高于 40 °C，更优选高于 50 °C 和最优选高于 60 °C。高耐热性和良好的低温性能是低温包装粘合剂技术领域中的显著改进。

这些热熔型粘合剂理想地适合于箱体和纸箱密封、盘成形等应用。这些包装材料可以从材料如原始和回收的牛皮纸、高和低密度牛皮纸、硬纸板和各种类型的处理过的和涂敷过的牛皮纸和硬纸板以及这些材料的带条纹的变体来制备。这些粘合剂也可以粘结复合材料，如用于包装酒精类饮料的那些包装材料。这些复合材料包括与铝箔层压在一起的硬纸板，且该铝箔进一步层压到膜材如聚乙烯、聚酯薄膜、聚丙烯、聚偏二氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯和各种其它类型的膜材上。此类膜材也可在没有铝箔的情况下直接粘结于硬纸板或牛皮纸上。本技术领域中的熟练人员将会认识到，用于包装工业中的各种基底物上均可粘结本发明的热熔型粘合剂。

实施例

按照下面的方法制备本发明的热熔型粘合剂。除聚合物以外的粘合剂成分在 150 °C 和 175 °C 之间温度下的循环空气型烘箱中熔化。聚合物然后缓慢加入到熔体中，在现有技术中所谓的竖直（upright）或缓和（lightening）型混合机中进行，如由位于 Warton, Ontario, Canada 的 Caframo 公司制造的 Stirrer Type RZRI。共混物通过使用加热套如由位于 Terre Haute, IN 的 Glas-Col 制造的那些加热套来保持在 150 °C 和 175 °C 之间的温度下。配方然后被混合直至光滑和均匀。可在熔化阶段、混合阶段或在两阶段中添加抗氧化剂。

除非另有说明，在本发明的 HMA 中使用的均匀乙烯聚合物是根据 U.S. 专利 No. 5,272,236 和 5,278,272 的方法制备的乙烯/1-辛烯共聚体。对于密度为 0.858g/cm³ 和 I₂ 为 500 g/10 分钟(在 350°F (177 °C) 下熔体粘度为 22,700 厘泊 (227 克/(厘米·秒)))的乙烯/辛烯聚合物，所使用的添加剂单包装是 100ppm 水作为催化剂灭活剂和 2000ppm IrganoxTM 1010 位阻酚抗氧化剂 (购自 Ciba Geigy)。对于密度为 0.873 g/cm³ 和 I₂ 为 500 g/10 分钟 (在 350°F (177 °C) 下熔体粘度为 18,750 厘泊 (188 克/(厘米·秒)))、密度为 0.862 g/cm³ 和 I₂ 为 1000 g/10 分钟(在 350°F (177 °C) 下熔

体粘度为 10,740 厘泊 (107 克/(厘米·秒)))和密度为 0.870 g/cm³ 和 I₂ 为 1000 g/10 分钟(在 350°F (177 °C)下熔体粘度为 9000 厘泊 (90 克/(厘米·秒)))的乙烯/辛烯聚合物,所使用的添加剂单包装是 35ppm 水作为催化剂灭活剂和 2000 ppm IrganoxTM 位阻酚抗氧化剂。

实施例 1 和 2

表 I

	1	2
0.870/1000 MI 乙烯/辛烯共聚物	33	25
Eastotac H-130 增粘树脂	34.7	51.7
PX-100 费-托蜡	32	23
Irganox 1010 抗氧化剂	0.3	0.3

表 II 物理性能和粘结数据

	1	2	A	B	C	D
粘度, 135 °C	1090	1110	1000	1105	910	---
	(10.9)	(11.1)	(10.0)	(11.05)	(9.1)	
厘泊(克/(厘米·秒)), 149 °C	770	765	650	780	680	2400
	(7.7)	(7.65)	(6.5)	(7.8)	(6.8)	(24.0)
比重(g/cm ³)	0.93	0.95	0.97	0.97	0.96	0.99
100 克剥离(°C)	64	69	54	58	42	63
500 克剪切(°C)	92	86	71	69	64	92
粘结性能, %						0
48 小时, -40 °C	5	0	5	0	0	0
48 小时, -18 °C	5	0	0	0	0	0
48 小时, 4 °C	45	0	0	10	35	50
48 小时, 25 °C	80	0	30	25	65	85
48 小时, 49 °C	100	0	70	90	20	
热稳定性:						
96 小时, 135 °C Δ%						
粘度, 135 °C	-2	3	15	8	5	12
Δ 加德纳色度	1	1	7	8	8	6

对比实施例 A, B 和 C 是基于乙烯-乙酸乙烯酯的商品粘合剂,它是为低施用温度所设计的。在实施例 1 和 2 中所使用的成分被列于表 I 中。实施例 1 和 2 显示出显著高的耐热性,这可由 100 克剥离数据 (PAFT) 和比商品粘合剂低的比重所证实。实施例 1 显示出在所有温度下的优异粘结性并适合于所有目的。粘合剂以 135 °C 的施用温度施涂在高性能瓦楞纸板上,只是对比实施例 D 除外,它在 177 °C 的施用温度下施涂。这里的数据是以纤维撕裂占所形成的整个粘结体的量的 % 来表示。例如,如果粘结体是 6 英寸(15cm)长,并且其中有 3 英寸(7.5 cm)显示出纤维撕裂,则它是 50% 纤维撕裂的粘结。由 96 小时处理后粘度和加德纳色度的变化值显示,实施例 1 和 2 显示优异的耐热性。

对比实施例 D

对比实施例 D 是从位于 St. Paul, MN 的 H.B. Fuller Co. 获得的。它是热熔型包装粘合剂(具有工业标准),基于乙烯-乙酸乙烯酯,为 177 °C 的施用温度所设计。

粘结体是在 177 °C 的施用温度下形成的,而表 II 中所有其它实施例的施用温度是 135 °C。热稳定性试验也是在 177 °C 下进行,而其它实施例是在 135 °C 下进行。

这一对比实施例说明了用本发明的粘合剂获得的令人惊奇的高耐热性。由 100 克剥离值(PAFT)说明,本发明的粘合剂惊奇地具有与为 177 °C 施用温度所设计的商品包装粘合剂相同或更高的耐热性,而同时具有较低的粘度。

实施例 3 - 20

表 III

样品	0.862/ 1000	0.870/ 1000	0.858/ 500	0.873/ 500	Eastotac H-130R	Eastotac H-100R	Bareco PX-100 蜡	195 Micro	抗氧化剂
3	---	30	---	---	28.2	16.5	25	---	0.3
4	---	30	---	3	37	---	29.7	---	0.3
5	---	33	---	---	34.7	---	32	---	0.3
6	---	25	---	---	51	---	6.9	16.7	0.3
7	---	30	---	3	36.1	---	22.2	8.2	0.3
8	---	25	---	---	51.7	---	23	---	0.3
9	25	---	---	---	---	55	20	---	0.3
10	35	---	---	---	25	---	---	40	0.3
11	10	---	15	---	55	---	20	---	0.3
12	35	---	---	---	---	25	40	---	0.3
13	25	---	15	---	---	40	20	---	0.3
14	10	---	15	---	---	35	---	40	0.3
15	30	---	---	---	28.2	16.5	25	---	0.3
16	30	---	3	---	37	---	29.7	---	0.3
17	33	---	---	---	34.7	---	32	---	0.3
18	25	---	---	---	51	---	6.9	16.7	0.3
19	30	---	3	---	36.1	---	22.2	8.2	0.3
20	25	---	---	---	51.7	---	23	---	0.3

表 III 给出了包含几个不同级别的乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的均匀线性或基本上线性共聚体的各种配方。每一栏给出了以占粘合剂的 wt% 的量使用的各种粘合剂组分。栏 2 列出了密度为 0.862 g/cm^3 和熔体指数为 1000 g/10 分钟 的均匀共聚体，栏 3 列出了密度为 0.870 g/cm^3 和熔体指数为 1000 g/10 分钟 的均匀共聚体，栏 4 列出了密度为 0.86 g/cm^3 和熔体指数为 500 g/10 分钟 的均匀共聚体，栏 5 列出了密度为 0.87 g/cm^3 和熔体指数为 500 g/10 分钟 的均匀共聚体，其中每一种在前面已描述过。

Eastotac® H-130R 和 H-100R 是熔点分别为 130 ℃ 和 100 ℃ 的烃树脂。
Bareco® PX-100 是合成高熔点费-托蜡， 195 micro 是熔点为 90 ℃ 的微晶蜡，抗氧化剂是 Irganox 1010 位阻酚抗氧化剂，由 Ciba-Geigy 销售。

表 IV

样品	粘度 135 °C (275°F)厘泊 (克/(厘米·秒))	粘度 149 °C (300°F)厘泊 (克/(厘米·秒))	100g 剥离 (PAFT)(°C)	500g 剪切 (SAFT)(°C)	40 °C 粘结体 (-40°F), %	-18 °C 粘结体 (0°F), %	4 °C 粘结体 (40°F), %	室温粘结 体, %	49 °C 粘结体 (120°F), %
3	1197(11.97)	821(8.21)	64	89	0	0	0	40	90
4	1368(13.68)	878(8.78)	62	92	0	0	25	80	10
5	1090(10.90)	770(7.70)	61	93	0	5	45	80	100
6	1098(10.98)	752(7.52)	66	82	0	0	0	0	30
7	1197(11.97)	858(8.58)	61	89	0	0	30	60	90
8	1111(11.11)	764(7.64)	69	86	0	0	0	0	5
9	1256(12.56)	831(8.31)	56	83	5	0	30	85	100
10	1172(11.72)	841(8.41)	48	81	44	42	100	100	90
11	1950(19.50)	1174(11.74)	60	86	0	1	5	25	100
12	1011(10.11)	711(7.11)	47	94	9	5	75	90	55
13	3060(30.60)	1995(19.95)	47	83	69	61	100	100	30
14	555(5.55)	393(3.93)	47	79	48	49	90	95	100
15	1364(13.64)	898(8.98)	52	86	0	3	10	70	100
16	1569(15.69)	1086(10.86)	56	89	14	6	40	95	100
17	1348(13.48)	920(9.20)	57	91	11	11	75	90	90
18	1360(13.60)	891(8.91)	60	80	0	0	0	30	100
19	1492(14.92)	1078(10.78)	44	66	30	25	80	100	95
20	1285(12.85)	845(8.45)	47	88	0	0	0	5	80

表 IV 列出了表 III 中所示每一种粘合剂组合物的物理性能。含有低密度共聚体的那些组合物所获得的剥离值(PAFT)也低于包含高密度共聚体的组合物的值。然而, 甚至对于低密度聚合物, 也能够获得比基于乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的商品组合物优越的剥离值(PAFT)。

实施例 21 - 23

表 V

	0.870/1000	样品	Eastotac H130R	Petrolite PX-100	抗氧化剂	135 °C 下粘度
	33	21	34.7	27	0.3	1750
	33	22	34.7	32	0.3	1130
23	33	10	24.7	33	0.3	1740

在以上实施例中使用的均匀共聚体(前面已描述过)具有密度为 0.870 g/cm³和熔体指数为 1000 g/10 分钟。EAA 5980 是以商品名 Primacor® 5980 购自 Dow Chemical Co.的乙烯-丙烯酸共聚物。Eastotac H130R 是由 Eastman Chemical Co.销售的熔点为 130 °C 的烃树脂, Petrolite ® PX-100 是由 Bareco 销售的合成高熔点费-托蜡, 抗氧化剂是 Irganox 1010, 由 Ciba-Geigy 销售的位阻酚抗氧化剂。

表 VI

样品	粘结体(%)4.5 °C	粘结体(%)23 °C	粘结体(%)49 °C
21	75	80	90
22	5	45	85
23	50	85	75
D	5	65	95

实施例 21 - 23 测试对于高性能瓦楞纸板的粘结性。对比实施例 D 是为大约 175 °C 的施用温度所设计的商品乙烯-乙酸乙烯酯产物。该产物在 175 °C 被施涂于基底物上, 而实施例 21 - 23 在 135 °C 施用。在表 VI 中的数据给出了纤维撕裂占所形成的整个粘结体的%。这些实施例说明

了用本发明的粘合剂能够获得优异粘结性能，既使在比包装工业中使用的标准热熔型粘合剂低得多的温度下施涂它们时也是如此。

也制备了包含超低分子量乙烯聚合物的热熔型粘合剂。制备超低分子量乙烯聚合物的方法如以下所述。

催化剂制备(一)

部分 1: $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ 的制备

装置(称为 R-1)安装在通风厨中并用氮气吹扫; 装置由装有嵌平式安装的底阀、5 颈口管头、聚四氟乙烯密封片、夹具和搅拌器组件(轴承, 回转杆和桨)的 10L 玻璃釜组成。各颈口安装如下: 将搅拌器组件设置在中心颈口, 侧颈口具有在顶部有气体导入/导出管的回流冷凝器, 溶剂导入管, 热电偶和塞子。将干燥脱氧的二甲氧基乙烷(DME)加入到烧瓶中(大约 5 L)。在干燥箱中, 称取 700 g TiCl_3 加入到平衡式粉末加料漏斗中; 将漏斗封好, 从干燥箱中取出, 然后取代塞子放在反应釜上。在搅拌下经约 10 分钟加入 TiCl_3 。在加料结束后, 附加的 DME 用于将残余 TiCl_3 洗入烧瓶中。加料漏斗用塞子换下, 混合物被加热回流。颜色从紫色变化为浅蓝色。混合物被加热约 5 小时, 冷却至室温, 固体沉降, 上层清液被离心析出来而与固体分离。 $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ 作为浅蓝色固体留在 R-1 中。

部分 2: $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}][\text{MgCl}]_2$ 的制备

按照以上对于 R-1 所述的方式来安装装置(称为 R-2), 只是烧瓶尺寸是 30 升。管头装有 7 个颈口, 搅拌器在中心颈口中, 侧颈口装有具有氮气导入/导出管的冷凝器, 真空接头, 试剂加料管, 热电偶和塞子。烧瓶中装入 4.5 升甲苯, 1.14 kg 的 $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{SiMe}_2\text{NH-t-Bu}$ 和 3.46 kg 的 2M *i*-Pr MgCl 乙醚溶液。然后加热混合物, 让醚煮沸挥发到已冷却至 -78°C 的收集器中。在 4 小时后, 混合物的温度达到 75°C 。在这段时间过后, 关闭加热器和将 DME 加入到搅拌的热溶液中, 形成白色固体。让溶液冷却至室温, 物质沉降, 上层清液被离心析出来而与固体分离。 $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}][\text{MgCl}]_2$ 作为白色固体保留在 R-2 中。

部分 3: $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}]\text{TiMe}_2$ 的制备

将 R-1 和 R-2 中的物料在 DME (在 R-1 中 3L DME 和在 R-2 中 5L) 中制成淤浆。R-1 的内容物通过使用移液管转移至 R-2, 该转移管连接于 10L 烧瓶的底阀和在 30L 烧瓶的多个管头开口中的一个。R-1 中的残余物料通过使用附加 DME 来洗涤。混合物快速变深至深红色/棕色, R-2 中的温度从 21 °C 升高至 32 °C。在 20 分钟后, 通过使用滴液漏斗加入 160 mL CH_2Cl_2 , 导致颜色变化成绿色/棕色。然后添加 3.46 kg 的 3M MeMgCl/THF 溶液, 引起温度提高 22 °C 至 5 °C。混合物被搅拌 30 分钟, 然后在抽真空下除去 6L 溶剂, 将 IsoparTM E 烃 (6 L) 加入到烧瓶中。重复抽真空/添加溶剂的循环操作, 其中除去 4 L 溶剂和添加 5L 的 IsoparTM E 烃。在最后的抽真空步骤中, 除去另外 1.2L 溶剂。让物料沉降一夜, 然后将液体层滗析到另一 30 L 玻璃釜中(R-3)。在真空下除去 R-3 中的溶剂, 留下棕色的固体, 它用 Isopar E 重新萃取; 将这一物料转移至贮备筒中。分析表明, 溶液 (17.23 L) 浓度是 0.1534M (按钛); 这等于 2.644 mol $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}]\text{TiMe}_2$ 。在 R-2 中剩余的固体进一步用 IsoparTM E 烃萃取, 溶液转移至 R-3 中, 然后在真空下干燥和用 IsoparTM E 烃重新萃取。这一溶液被转移至贮备瓶中; 分析表明, 浓度为 0.1403M 钛和体积为 4.3 L (0.6032 mol $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}]\text{TiMe}_2$)。这得到总产量 3.2469 mol 或 1063g 的 $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}]\text{TiMe}_2$ 。这是 72% 总产率, 基于作为 TiCl_3 添加的钛。

催化剂制备(二)

部分 1: $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ 的制备

装置(称为 R-1)安装在通风厨中并用氮气吹扫; 装置由装有嵌平式安装的底阀、5 颈口管头、聚四氟乙烯密封片、夹具和搅拌器组件(轴承, 回转杆和桨)的 10L 玻璃釜组成。各颈口安装如下: 将搅拌器组件设置在中心颈口, 侧颈口具有在顶部有气体导入/导出管的回流冷凝器, 溶剂导入管, 热电偶和塞子。将干燥脱氧的二甲氧基乙烷(DME)加入到烧瓶中(大约 5.2 L)。在干燥箱中, 称取 300 g TiCl_3 加入到平衡式粉末加料漏斗中; 将漏斗封好, 从干燥箱中取出, 然后取代塞子放在反应釜上。在搅拌下经约 10 分钟加入 TiCl_3 。在加料结束后, 附加的 DME 用于将

残余 TiCl_3 洗入烧瓶中。这一过程随后用 325g 另外的 TiCl_3 来重复进行，共得到 625g。加料漏斗用塞子换下，混合物被加热回流。颜色从紫色变化为浅蓝色。混合物被加热约 5 小时，冷却至室温，固体沉降，上层清液被离心出来而与固体分离。 $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ 作为浅蓝色固体留在 R-1 中。

部分 2: $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}][\text{MgCl}]_2$ 的制备

按照以上对于 R-1 所述的方式来安装装置(称为 R-2)，只是烧瓶尺寸是 30 升。管头装有 7 个颈口，搅拌器在中心颈口中，侧颈口内装有具有氮气导入/导出管的冷凝器，真空接头，试剂加料管，热电偶和塞子。烧瓶中装入 7 升甲苯、3.09 kg 的 2.17M *i*-Pr MgCl 乙醚溶液、250ml 的 THF 和 1.03kg 的 $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{SiMe}_2\text{NH-t-Bu}$ 。然后加热混合物，让醚煮沸挥发到已冷却至 -78°C 的收集器中。在 3 小时后，混合物的温度达到 80°C ，在此时形成白色沉淀。然后经过 30 分钟将温度升高至 90°C 和在此温度下保持 2 小时。在这段时间过后，关闭加热器，将 DME 加入到搅拌的热溶液中，又形成一些沉淀物。让溶液冷却至室温，物质沉降，上层清液被离心出来而与固体分离。通过添加甲苯，搅拌几分钟，让固体沉降，并离心甲苯溶液，进行附加的洗涤。 $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}][\text{MgCl}]_2$ 作为白色固体保留在 R-2 中。

部分 3: $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}]\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-戊二烯})$ 的制备

将 R-1 和 R-2 中的物料在 DME (混合物的总体积在 R-1 中是大约 5L 和在 R-2 中 12L) 中制成淤浆。R-1 的内容物通过使用移液管转移至 R-2，该转移管连接于 10L 烧瓶的底阀和在 30L 烧瓶的多个管头开口中的一个。R-1 中的残余物料通过使用附加 DME 来洗涤。混合物快速变深至深红色/棕色。在 15 分钟后，同时添加 1050mL 1,3-戊二烯和 2.60kg 的 2.03M *n*-Bu MgCl /THF 溶液。在这一加料过程中在烧瓶中达到的最高温度是 53°C 。混合物被搅拌 2 小时，然后在真空下除去大约 11L 溶剂。将己烷加入到烧瓶中达到总共 22L 的体积。让物料沉降，将液体层(12L)离心到另一个 30L 玻璃釜中。通过向 R-2 中添加己烷，搅拌 50 分钟，再次沉降和离心，收集另外 15L 产物溶液。该物料与第一次萃取料混合在 R-3

中。在真空下除去 R-3 中的溶剂留下红色/黑色固体，然后用甲苯萃取。这一物料转移至贮存筒中。分析表明，溶液(11.75L)浓度是 0.255M(按钛计)；这等于 3.0mol 或 1095g 的 $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N t-Bu}]\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-戊二烯})$ 。这是 74%总产率，基于作为 TiCl_3 添加的钛。

超低分子量聚合物和蜡的制备

根据以下方法和使用表 1 中列出的反应条件制备在本发明的热熔型粘合剂中使用的聚合物。

乙烯和氢气在被引入稀释剂混合物中之前合并成一股气流，稀释剂混合物是 $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ 饱和烃例如 ISOPAR-E 烃混合物(购自 Exxon Chemical Company)和共聚单体的混合物。共聚单体是 1-辛烯。反应器进料混合物被连续注入到反应器中。

金属配合物与助催化剂混成一股料流并也连续注射到反应器中。对于聚合物 A，催化剂是按照以上所列的催化剂制备(一)来制备的。对于其它聚合物和蜡，催化剂是按照以上所列催化剂制备(二)来制备的。对于每一种聚合物和蜡，助催化剂是三(五氟苯基)硼烷，以在 IsoparTM-E 混合烃中浓度为 3 wt% 的溶液购自 Boulder Scientific。铝是以改性甲基铝氧烷 (MMAO Type 3A)在庚烷中的溶液形式提供，它是以 2 wt% 铝浓度购自 Akzo Nobel Chemical Inc..

在引入聚合反应器中之前，金属配合物和助催化剂需要有足够的停留时间进行反应。在每一聚合反应中，反应器压力被保持恒定在约 475 psig (3.3 MPa)。在每一聚合反应中，在达到稳态之后，反应器的乙烯含量保持在表 1 中规定的条件下。

在聚合反应之后，将反应器排泄料流导入到分离器中，在其中让熔化聚合物与未反应共聚单体、未反应乙烯、未反应氢气和稀释剂混合物料流分离。熔化聚合物随后实施条材短切或切粒，在水浴或造粒机中冷却后，收集固体粒料。表 VII 描述了聚合条件和所得到的聚合物 A、B、C 和 D 的聚合物性能。

表 VII

	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 C	聚合物 D
总乙烯进料(lb/hr(kg/hr))	2.0(0.91)	3.0(1.4)	2.5(1.2)	2.5(1.2)
新鲜乙烯进料(lb/hr(kg/hr))	2.0(0.91)	3.0(1.4)	2.5(1.2)	2.5(1.2)
总共聚单体进料 (lb/hr(kg/hr))	2.3(1.04)	1.9(0.86)	2.8(1.3)	2.8(1.3)
新鲜共聚单体进料 (lb/hr(kg/hr))	2.3(1.04)	1.9(0.86)	2.8(1.3)	2.8(1.3)
共聚单体烯烃比(mol%)	12.5	9.7	13.2	13.2
氢气:乙烯比(mol%)	0.49	0.77	0.33	0.79
稀释剂乙烯比(重量)	11.1	8.6	5.9	5.9
催化剂金属浓度(ppm)	4	3	4	4
催化剂流速(lb/hr(kg/hr))	0.32(0.14)	0.71(0.32)	0.46(0.21)	0.65(0.30)
助催化剂浓度(ppm)	88	88	30.8	30.8
助催化剂流速(kg/hr)	0.46(0.21)	0.77(0.35)	0.43(0.20)	0.59(0.27)
铝浓度(ppm)	9.8	9.8	19.8	19.8
铝流速(lb/hr(kg/hr))	0.44(0.20)	0.73(0.33)	0.0(0)	0.0(0)
反应器温度(℃)	110	120	110	110
反应器排泄料流中乙烯浓度 (wt%)	1.69	1.92	3.55	3.55
聚合物密度(g/cm ³)	0.871	0.894	0.871	0.872
在 350°F(177 ℃)下聚合物熔 体粘度(厘泊(克/(厘米·秒)))	4200 (42)	2000 (20)	23,000 (230)	1800 (18)

通过使用充分混合的循环环管式反应器按照溶液聚合方法来制备聚合物 E、F、G 和蜡 A。

乙烯和氢气(以及从分离器中回收的任何乙烯和氢气)在被引入稀释剂混合物中之前被合并成一股料流, 稀释剂混合物是 C₈-C₁₀ 饱和烃例如

ISOPAR-E 烃混合物(购自 Exxon Chemical Company)和共聚单体 1-辛烯的混合物。

金属配合物和助催化剂被合并成一股料流并也连续注射到反应器中。催化剂是按照以上所述的催化剂(二)来制备;主要的助催化剂是三(五氟苯基)硼烷, 以在 ISOPAR-E 混合烃中浓度为 3 wt% 的溶液购自 Boulder Scientific ; 辅助的助催化剂是改性甲基铝氧烷(MMAO Type 3A), 以在庚烷中的含有 2wt%铝的溶液形式购自 Akzo Nobel Chemical Inc..

在引入聚合反应器中之前, 金属配合物和助催化剂需要有足够的停留时间进行反应。反应器压力被保持恒定在约 475 psig (3.3 MPa)。

在聚合反应之后, 将反应器排泄料流导入到分离器中, 在其中让熔化聚合物与未反应共聚单体、未反应乙烯、未反应氢气和稀释剂混合物料流分离, 它们进而被回收后与新鲜共聚单体、乙烯、氢气和稀释剂结合引入反应器中。熔化聚合物随后实施条材短切或切粒, 在水浴或造粒机中冷却后, 收集固体粒料。表 VIII 和 IX 描述了聚合条件和所得到的聚合物 E、F、G 和蜡 A 的聚合物性能。

表 VIII

	聚合物 E	聚合物 F	蜡 A
乙烯新鲜进料速率 (lbs/hr(kg/hr))	140(63.6)	140(63.6)	140(63.6)
总乙烯进料速率(lbs/hr(kg/hr))	146.2(66.45)	146.17(66.44)	146.5(66.59)
新鲜辛烯进料速率 (lbs/hr(kg/hr))	45.4(20.6)	49.5(22.5)	12.67(5.76)
总辛烯进料速率(lbs/hr(kg/hr))	未测定	112(50.9)	32.9(14.95)
总辛烯浓度(wt%)	未测定	11.4	3.36
新鲜氢气进料速率 (标准 cm ³ /分钟)	4025	5350	16100
溶剂和辛烯进料速率 (lbs/hr(kg/hr))	840(382)	839.4(381.5)	840(382)
乙烯转化率(wt%)	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(lbs/hr(kg/hr))	0.725(0.330)	1.265(0.575)	4.6(2.09)
主要助催化剂浓度(ppm)	1200	2031	1998
主要助催化剂流速 (lbs/hr(kg/hr))	2.96(1.34)	1.635(0.743)	5.86(2.66)
钛:硼摩尔比	2.96	3.48	2.897
辅助的助催化剂浓度(ppm)	198	198	198
辅助的助催化剂流速 (lbs/hr(kg/hr))	0.718(0.326)	1.258(0.572)	3.7(1.7)
钛:铝摩尔比	5	4.986	4.037
产物密度(g/cm ³)	0.8926	0.8925	0.9369
在 350°F 下产物熔体粘度 厘泊(克/(厘米·秒))	12,500(125)	4,000(40)	400(4)
聚合物熔体指数(I ₂ , 190 °C)	686*	1,900*	144,000*
聚合物 Mn	12,300*	8,900*	4,700*

*根据以下公式，以熔体粘度关系为基础来计算：

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

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

其中 η = 在 350°F(177 °C)下的熔体粘度

表 IX

聚合物 G

总乙烯进料速率(lb/hr(kg/hr))	110(50)
新鲜乙烯进料速率(lb/hr(kg/hr))	105(47.7)
总共聚单体进料速率(lb/hr(kg/hr))	124.5(56.6)
新鲜共聚单体进料速率(lb/hr(kg/hr))	61.5(28.0)
共聚单体:烯烃比(mol%)	13.3
氢气:乙烯比(mol%)	0.49
稀释剂乙烯比(重量)	6.0
催化剂金属浓度(ppm)	20
催化剂流速(lb/hr(kg/hr))	3.6(1.64)
助催化剂浓度(ppm)	1500
助催化剂流速(lb/hr(kg/hr))	1.5(0.68)
铝浓度(ppm)	125
铝流速(lb/hr(kg/hr))	1.6(0.73)
反应器温度(°C)	120
反应器排泄料流中乙烯浓度(wt%)	1.74
聚合物密度(g/cm ³)	0.88
在 350°F(177 °C)下产物熔体粘度 (厘泊(克/(厘米.秒)))	5000

包含至少一种超低分子量乙烯聚合物的具有改进低温性能的热熔型粘合剂

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 A 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中, 使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟, 直至它们熔化。所使用的抗氧化剂

是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂，并以 2000ppm 的量使用，基于总配方计。

表 X 进一步列出了热熔型粘合剂的各种测量性能，包括在 350°F(177 °C)下的熔体粘度、闭合时间、开放时间、PAFT、对于新制备的热熔型粘合剂（初始纸张撕裂率）和在 50 °C 下老化 14 天的样品所测量的 % 纸张撕裂率(在 50 °C 下 14 天纸张撕裂率)。各实施例显示出高于 90% 的初始纸张撕裂率。实施例 25、26 和 27 进一步显示出高于 90% 的 14 天纸张撕裂率。各实施例显示可接受的 PAFT，和对于大多数应用，进一步显示出合适的开放时间和闭合时间。

X
表

样品 24	样品 25	样品 26	样品 27
聚合物 D(4000 厘泊, 0.893g/cc)(wt%)	聚合物 A(4200 厘泊, 0.871g/cc)(wt%)	聚合物 C(1800 厘泊, 0.872g/cc)(wt%)	47.5
蜡 A(400 厘泊, 0.937g/cc)(wt%)	150 厘泊, 0.925(wt%)超低分子 量乙烯/辛烯蜡, 密度为 0.925g/cm ³ 和在 177 ℃下熔体粘 度为 150 厘泊(1.5g/(cm·sec.))	蜡 A(400 厘泊, 0.937g/cc)(wt%)	38
Piccotac 115(wt%)	Piccotac 115(wt%)	Piccotac 115(wt%)	14.3
粘度, 350°F(177 ℃) (厘泊(g/cm.sec))	粘度, 350°F(177 ℃) (厘泊(g/cm.sec.))	粘度, 350°F(177 ℃) (厘泊(g/cm.sec.))	1032 (10.32)
闭合时间(秒)	闭合时间(秒)	闭合时间(秒)	15
开放时间(秒)	开放时间(秒)	开放时间(秒)	25
PAFT(C/模式)(℃)	PAFT(C/模式)	PAFT(C/模式)(℃)	87.5
纸张撕裂-初始(%)	纸张撕裂-初始(%)	纸张撕裂-初始(%)	99
纸张撕裂-14 天(室温)(%)	纸张撕裂-14 天(室温)(%)	纸张撕裂-14 天(室 温)(%)	100
纸张撕裂-14 天 50 ℃(%)	纸张撕裂-14 天 50 ℃(%)	纸张撕裂-14 天 50 ℃ (%)	100
PAFT(℃)	PAFT(℃)	PAFT(℃)	28.5
SAFT(℃)	SAFT(℃)	SAFT(℃)	95

表 XI 说明了本发明的热熔型粘合剂在低温粘度上的改进，与具有可比的在 350°F(177 °C)下的熔体粘度的高乙酸乙烯酯含量的 EVA-基热熔型粘合剂配方相比而言。在每一栏中，首先记录以厘泊为单位的粘度，在括号中给出了以克/(厘米·秒)为单位的粘度。

表 XI

温度(°F (°C))	27	Fuller 4316	24	26	25	Fuller 5754	Esat A765	Nat'l Strch 2103
275 (135)	2199 (21.99)	2665 (26.65)	3650 (36.50)	3380 (33.80)	3220 (32.20)	5750 (57.50)	3300 (33.00)	3000 (30.00)
300 (154)	1495 (14.95)	1625 (16.25)	2455 (24.55)	2485 (24.85)	2075 (20.75)	2740 (27.40)	2090 (20.90)	1800 (18.00)
325 (163)	1117 (11.17)	1063 (10.63)	1715 (17.15)	1385 (13.85)	1462 (14.62)	1572 (15.72)	1430 (14.30)	1212 (12.12)
350 (177)	782 (7.82)	703 (7.03)	1335 (13.35)	992.5 (9.925)	1092 (10.92)	1020 (10.20)	1045 (10.45)	935 (9.35)

特别是，表 XI 表明，实施例 27 和 Fuller 4316 的热熔型粘合剂在 350°F(177 °C)下的熔体粘度都在 700 - 800 厘泊(7 - 8g/(cm·sec)之间，实施例 27 具有在 275°F(135 °C)下的熔体粘度比商品粘合剂 Fuller 4316 的粘度至少要低 400 厘泊(4g/(cm·sec)。类似地，Fuller 5754 和实施例 24-26 在 350°F(177 °C)下的熔体粘度都在约 1000 - 约 1300 厘泊(10 - 13g/(cm·sec)之间。相反，实施例 24-26 中每一个在 275°F(135 °C)下所具有的熔体粘度显著低于 Fuller 5754 的熔体粘度。而对比热熔型粘合剂 Eastman A765 和 National Starch 2103 在 275°F(135 °C)下具有可接受的熔体粘度，但据信它们不是最佳的包装粘合剂，因为它们的高结晶度将引起低温脆性。

本发明的热熔型粘合剂的降低的低温熔体粘度意味着较低的操作温度，这对于经济性以及获得改进的适用期是有利的。在需要短闭合时间的应用中，本发明的热熔型粘合剂是特别理想的。本发明的热熔型粘合剂还预见在加工过程中产生较少的边缘起毛，尽管在低温下施用。

对于粘结硬纸板和纸板所优选的各种热熔型粘合剂同样已进行了开发并列于下面。

包含在 350°F(177 °C)下熔体粘度为 5000 厘泊(50g/(cm·sec)和密度为 0.880 - 0.895g/cm³ 的均匀乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 XII 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中,使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟,直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂,并以 2000ppm 的量使用,基于总配方计。

所制备的热熔型粘合剂被评价其初始、室温下 14 天纸张撕裂率和 50 °C 下 14 天纸张撕裂率,闭合时间,开放时间和 PAFT。所评价的热熔型粘合剂的配方以及所获得的数据被列于表 XII 中。

表 XII 表面响应模型

对于聚合物 F(0.893g/cc, 4000 厘泊) 蜡 A(0.937g/cc, 400 厘泊) Piccotac 115

图中点编号	1	2	A	4	5	6	7	8	11G	J	X	1C	1A	
样品 No.	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
聚合物 F(0.890g/cc, 4000 厘泊)	84.8	32.4	27.9	43.5	62.4	25	47.5	49.9	43.4	34.4	60.2	43.5	69.9	99.8
蜡 A (400 厘泊 , 0.937g/cc)	10	17.5	65.1	43.5	10	47.4	47.5	49.9	34.7	51.6	25.8	43.5		
Piccotac 115	5	49.9	7	13	27.4	27.4	5	0	21.7	14	14	13	29.9	
在 350F 下的粘度	3885	951	1020	1182	2070	780	1345	1575	1275	1170	2007	1182	2860	5235
闭合时间(秒)	5	5	5	5	5	5	10p	无PT	5	5	5	5	5	5
开放时间(秒)	15	30	5	25	25	25	15	15	25	10	25	25	40	10
PAFT(C/模式)	105c,a	100/a	110/aH	105/a	85/a	100/a	103/a	97.5/a	98/c7	100/aH	95/aH	105/a	85/c	82.5/a
密度	0.898	0.936	0.921	0.917	0.915	0.93	0.912	0.91	0.92	0.921	0.911	0.917		
结晶度	35	24	49	39	28	39	41	43	34	46	38	39	26	30
PT-初始(%)	80	97	22	22	92	53	65	0	97	35	69	22	100	87
PT14-14天 50℃(%)	97	0	6	34	77	18	11	0	40	11	87	34	90	85
PT14-14天室温(%)	97	83	7	15	99	75	51	0	70	26	93	15	100	80

*PT 指纸张撕裂率

优选的热熔型粘合剂，即具有至少 80%初始纸张撕裂率的那些，体现特征于对应于从统计模型得到的以下不等式：

$$\text{纸张撕裂率} \geq 83.8965*A + 18.5823*C + 114.571*B$$

其中 A、B 和 C 是聚合物、增粘剂和蜡各自的%组成。

此类优选的 HMA 包括对应于表 XII 中所列图中点编号 1, 1A, 1C, 1F, 5, 11 和 2 的 HMA。此类优选的 HMA 一般具有以下组成：25wt%以上的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物，0 - 35wt%的蜡，和 0 - 50wt%的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 20wt%的量存在时，均匀线性或基本上线性乙烯聚合物是以至少 50wt%的量存在。

更优选的热熔型粘合剂，即，显示出至少 80%的 14 天室温纸张撕裂率的那些，体现特征于对应于从统计模型得到的以下不等式：

$$\text{纸张撕裂率} \geq 102.902*A - 9.96395*B + 80.2846*C + 164.944*A*B$$

其中 A、B 和 C 分别表示聚合物、增粘剂和蜡的%组成。

此类更优选的热熔型粘合剂包括由表 XII 中的以下图中点编号所表示的热熔型粘合剂：1, 1A, 1C, 2, 5 和 J。此类优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成：0 - 25wt%的蜡，30 - 100wt%的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物，和 0 - 50wt%的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 5wt%的量存在时，聚合物以高于 80wt%的量存在。

最优选的热熔型粘合剂，即，显示出至少 80%在 50 °C 下 14 天纸张撕裂率的那些，体现特征于对应于从统计模型得到的以下不等式：

$$\text{纸张撕裂率} \geq 102.73*A - 6.07393*B - 49.4636*C - 69.4347*A*B + 143.137*A*C + 127.72*B*C$$

其中 A、B 和 C 分别表示聚合物、增粘剂和蜡的%组成。此类最优选的热熔型粘合剂包括对于表 C 中以下图中点编号的热熔型粘合剂：1, 1A, 1C, 1F, 5 和 J。此类优选热熔型粘合剂一般具有以下组成：0 - 25wt%的蜡，60 - 100wt%的聚合物，0 - 30wt%的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 5wt%的量存在时，聚合物以高于约 80wt%的量存在。

包含在 350°F(177 °C)下熔体粘度为 5000 厘泊(50g/(cm·sec))和密度为 0.865 至小于 0.880g/cm³ 的均匀乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 XIII 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中,使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟,直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂,并以 2000ppm 的量使用,基于总配方计。

所制备的热熔型粘合剂被评价其初始、室温下 14 天纸张撕裂率和 50 °C 下 14 天纸张撕裂率,闭合时间,开放时间和 PAFT。所评价的热熔型粘合剂的配方以及所获得的数据被列于表 XIII 中。

表 XIII

图中点编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9
样品	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
聚合物 A(4200 厘泊, 0.871g/cc) (wt%)	84.8	32.4	25	43.4	62.4	25	47.5	49.9	47.5	47.5
蜡 A(400 厘泊 0.937g/cc) (wt%)	10	17.5	69.9	43.4	10	47.4	47.5	49.9	38	
蜡 B(400 厘泊, 0.968g/cc) (wt%)										38
Piccotac 115(wt%)	5	49.9	5	13	27.4	27.4	4.8	0	14.3	14.3
350°F(177 °C)粘度	4087	906	916.5	1252	2157	694.5	1490	1720	1392	1452
厘泊(g/(cm·sec))	(40.87)	(9.06)	(9.17)	(12.52)	(21.57)	(6.95)	(14.90)	(17.20)	(13.92)	(14.52)
闭合时间(秒)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	15
开放时间(秒)	30	25	15	25	30	25	25	20	20	10
PAFT(C/模式)(°C)	110/c	85/a	105/a	92.5/a	110/c	100/a	97.5/a	95/a	92.5/a	82.5/a
密度(g/cm ³)	0.88	0.928	0.916	0.908	0.902	0.925	0.902	0.899	0.906	
结晶度(%)	16.80	11.60	44.90	31.00	16.20	34.70	34.30	36.10	27.80	
PT*-初始(%)	100	100	36	76	100	68	46	0	100	98
PT14-14 天 50 °C (%)	70	100	30	97	100	69	73	0	97	96
PT14-14 天室温(%)	83	100	47	98	100	72	83	0	100	95

表 XIII(续)

图中点编号	9	9	9	9	9	9	9	9	10	1B	1C	1A	1D
样品	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61			
聚合物 A(4200 厘泊, 0.871g/cc) (wt%)	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	39.9	69.9	69.9	99.8	67.37			
蜡 A(400 厘泊, 0.937g/cc) (wt%)						47.9	29.9			27.45			
蜡 C(140 厘泊, 0.89g/cc) (wt%)	38												
蜡 D(800 厘泊, 0.89g/cc) (wt%)		38											
蜡 E(150 厘泊, 0.925g/cc) (wt%)			38										
蜡 F(800 厘泊, 0.925g/cc) (wt%)				38									
蜡 G(350 厘泊, 0.89g/cc) (wt%)					38								
Piccotac 115(wt%)	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	12		29.9		4.99			
350°F(177 °C)粘度, 厘泊(g/(cm·sec))	1044 (10.44)	1740 (17.40)	1032 (10.32)	1720 (17.20)	1407 (14.07)	1135 (11.35)	2960 (29.60)	2950 (29.50)	4942 (49.42)	2505 (25.05)			
闭合时间(秒)	20	20	15	5	20	5	5	15	>30	20			
开放时间(秒)	35	30	25	20	30	25	25	40	25	15			
PAFT(C/模式)(°C)	90/c	80/ca	87.5/a	95/a	77/ca	110/c,a	97.5/a	80/c	60/a	87.5/a			
密度(g/cm ³)						0.91							
结晶度(%)						33.20	25.5	12.1	11.9	28.8			
PT*-初始(%)	96	98	99	99	95	100	73	100	36	83			
PT14-14 天 50 °C (%)	94	100	100	100	100	97	80	100	60	70			
PT14-14 天室温(%)	98	100	100	100	100	100	41	100	18	57			

*PT 指纸张撕裂率

优选的热熔型粘合剂，即具有至少 80%初始纸张撕裂率的那些，体现特征于对应于从统计模型得到的以下不等式：

$$\text{纸张撕裂率} \geq 101.746*A + 38.2428*C + 86.0133*B - 56.2418*A*C + 55.2941*B*C + 1350.15*A*B*C$$

其中 A、B 和 C 是聚合物、增粘剂和蜡各自的%组成。

此类优选的热熔型粘合剂包括对应于表 D 中所列图中点编号：1，1C，1D，5，2，9 和 10 的热熔型粘合剂。此类优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成：25 - 85wt% 的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物，0 - 50wt% 的蜡，和 5 - 50wt% 的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 20wt% 的量存在时，聚合物是以至少 35wt% 的量存在。

更优选的热熔型粘合剂，即显示出 80% 以上的 14 天室温纸张撕裂率的那些，包括对应于表 C 中以下图中点编号的热熔型粘合剂：1，2，4，5，7，9，10 和 1C。此类更优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成：25 - 85wt% 的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物，0 - 50wt% 的蜡，和 5 - 50wt% 的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 10wt% 的量存在时，聚合物以至少 40wt% 的量存在。

最优选的热熔型粘合剂，即，显示出至少 80% 在 50 °C 下 14 天纸张撕裂率的那些，体现特征于对应于从统计模型得到的以下不等式：

$$\text{纸张撕裂率} \geq 102.73*A - 6.07373*C - 49.4636*B - 69.4347*A*C + 143.137*A*B + 127.72*B*C$$

其中 A、B 和 C 分别表示在热熔型粘合剂中存在的聚合物、增粘剂和蜡的 wt%。此类最优选的热熔型粘合剂包括对应于表 C 中以下图中点编号的热熔型粘合剂：2，4，5，9，10，1B 和 1C。此类优选热熔型粘合剂一般具有以下组成：0 - 50wt% 的蜡，25 - 70wt% 的聚合物，0 - 50wt% 的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 5wt% 的量存在时，聚合物以高于 50wt% 的量存在。进一步指出的是，当使用密度为 0.865 至小于 0.875g/cm³ 的聚合物时，可接受的配方比的范围比使用具有更高密度的聚合物时的更宽。

包含在 350°F(177 °C)下熔体粘度为 2500 厘泊(25g/(cm·sec))和密度为 0.880 - 0.895g/cm³ 的均匀 乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 XIV 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中,使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟,直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂,并以 2000ppm 的量使用,基于总配方计。

所制备的热熔型粘合剂被评价其初始、室温下 14 天纸张撕裂率和 50 °C 下 14 天纸张撕裂率,闭合时间,开放时间和 PAFT。所评价的热熔型粘合剂的配方以及所获得的数据被列于表 XIV 中。

表 XIV

图中点编号	1		4		1A		
样品	62	63	64	65	66	67	68
聚合物 B(2000 厘泊, 84.8 0.894 g/cc) (wt%)	32.5	43.5	40	99.81	70	67.5	
蜡 A (400 厘泊, 0.937 g/cc) (wt%)	10	17.5	43.5	48			27.5
Piccotac 115-wt%	5	50	13	12		30	5
350°F(177 °C)粘度 厘泊 (g/(cm·sec))		533	759	725	2725	1232	1202
闭合时间(秒)	15	5	15	10		5	15
开放时间(秒)	20	10	25	15		30	15
PAFT(C/模式)		92.5/a	90/a	87.5/a		75/a	87.5/a
密度(g/cm ³)			0.917				
结晶度(%)		23.5	39.80	33.1	34	24.3	39.8
PT*-初始(%)	97	0	73	50	0	100	25
PT14-14 天 50 °C (%)	80	0	98	68	15	100	85
PT14-14 天室温(%)	85	0	98	55	0	100	47

*PT 指纸张撕裂率

优选的热熔型粘合剂，即显示出至少 80%初始纸张撕裂率的那些，包括对应于表 XIV 中所列图中点编号的热熔型粘合剂：1 和 1C。对应于表 XIV 中图中点编号 1 的热熔型粘合剂含有 85wt%聚合物、5wt%增粘剂和 10wt%蜡。对应于图中点编号 1C 的热熔型粘合剂含有 70wt%的聚合物和 30wt%的增粘剂。此外，对应于表 XIV 中图中点编号 4 的热熔型粘合剂，尽管没有获得 80%初始纸张撕裂率，但获得 100%14 天纸张撕裂率(在室温和在 50 °C 下)，表明作为本发明的热熔型粘合剂具有可接受的性能。此外，对应于表 E 中图中点编号 1D 的热熔型粘合剂，尽管没有获得 80%初始纸张撕裂率，但获得 85% 14 天纸张撕裂率(在 50 °C 下)，表明作为本发明的热熔型粘合剂具有可接受的性能。对应于表 E 中的图中点编号 1，1C，1D 和 4 的此类优选热熔型粘合剂一般具有以下组成：40 - 85wt%的均匀线性或基本上线性乙烯聚合物，0 - 45wt%的蜡和 5 - 30wt%的增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 10wt%的量存在时，聚合物以高于 50wt%的量存在。

包含在 350°F(177 °C)下熔体粘度为 1800 厘泊(18g/(cm·sec))和密度为 0.860 - 0.880g/cm³的均匀乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 XV 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中，使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟，直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂，并以 2000ppm 的量使用，基于总配方计。

所制备的热熔型粘合剂被评价其初始、室温下 14 天、50 °C 下 14 天纸张撕裂率，闭合时间，开放时间和 PAFT。所评价的热熔型粘合剂的配方以及所获得的数据被列于表 XV 中。

表 XV

图中点编号	1	2	5	6	7	9	10	1A	1B	1C
样品	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
聚合物 D(1800 厘泊, 0.872 g/cc)	84.83	32.5	62.41	25	47.5	47.5	40	100	70	70
(wt%)										
蜡 A (400 厘泊, 0.937 g/cc) (wt%)	9.98	17.5	9.99	47.5	47.5	38	48	0	30	0
Piccotac 115(wt%)	4.99	50	27.4	27.5	5	14.3	12	0	0	30
350°F(177 °C)粘度	1442	531	972	489	895.5	782	765	1800	1265	1177
厘泊 (g/(cm·sec))	(14.42)	(5.31)	(9.72)	(4.89)	(89.6)	(7.82)	(7.65)	(18.00)	(12.7)	(11.8)
闭合时间(秒)	30	5	20	10	5	20	10		20	20
开放时间(秒)	30	45	40	15	10	10	5		15	50
PAFT(C/模式)	90	87.5/a	88	102/a	100/a	93	110/a		95/a	80/c
结晶度(%)		18.3	18	29.7	38.1		40.3	17.1	32.3	14.7
PT*-初始(%)	83	100	100	92	80	98	100	10	100	40
PT14-14 天 50 °C(%)	88	100	100	77	15	99	77	20	50	100
PT14-14 天室温(%)	95	100	100	90	90	98	100	25	50	100

*PT 指纸张撕裂率

优选的热熔型粘合剂, 即显示出至少 80% 初始纸张撕裂率的那些, 包括对应于表 XV 中所列下述图中点编号的热熔型粘合剂: 1, 1B, 2, 5, 6, 7, 9 和 10. 表 XV 中数据说明了具有以下组成的热熔型粘合剂的用途: 25 - 85wt% 聚合物, 10 - 50wt% 蜡和 0 - 50wt% 增粘剂, 前提条件是当增粘剂以低于 5wt% 的量存在时, 聚合物以高于 45wt% 的量存在。

更优选的热熔型粘合剂, 即显示出至少 80% 14 天室温纸张撕裂率的那些, 包括对应于表 XV 中所列下述图中点编号的热熔型粘合剂: 1, 2, 5, 6, 7, 9, 10 和 1C. 此类优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成: 0 - 50wt% 的蜡, 25 - 85wt% 的聚合物和 5 - 50wt% 增粘剂, 前提条件是当蜡以低于 10wt% 的量存在时, 聚合物以低于 80wt% 和高于约 60wt% 的量存在, 并且当增粘剂以高于 40wt% 的量存在时, 聚合物以高于 28wt% 和低于 50wt% 的量存在。

最优选的热熔型粘合剂, 即显示出至少 80% 14 天 50 °C 纸张撕裂率的那些, 包括对应于表 XV 中所列下述图中点编号的热熔型粘合剂: 1, 2, 5, 6, 9, 10 和 1C. 此类优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成: 0 - 50wt% 的蜡, 25 - 85wt% 的聚合物和 5 - 50wt% 增粘剂, 前提条件是当蜡以低于 10wt% 的量存在时, 聚合物以低于 80wt% 和高于 60wt% 的量存在, 并且当增粘剂以低于 10wt% 的量存在时, 聚合物以高于 60wt% 的量存在。

应该指出的是, 与含有密度为 0.865 至小于 0.880g/cm³ 和在 350°F (177 °C) 下熔体粘度为 5000 厘泊(50g/(cm·sec)) 的聚合物的本发明的热熔型粘合剂的情况相同, 当使用密度为 0.865 至小于 0.880g/cm³ 的聚合物时, 可以预见的是, 可接受的配方比的范围比使用具有更高密度的聚合物时的要宽得多。

包含在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 12000 厘泊(120g/(cm·sec)) 和密度为 0.880 - 0.895g/cm³ 的均匀乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 XVI 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中, 使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g

混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟，直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂，并以 2000ppm 的量使用，基于总配方计。

所制备的热熔型粘合剂被评价其初始、室温下 14 天纸张撕裂率和 50 °C 下 14 天纸张撕裂率，闭合时间，开放时间和 PAFT。所评价的热熔型粘合剂的配方以及所获得的数据被列于表 XVI 中。

表 XVI

图中点编号	4	11
样品	79	80
聚合物 E(12300 厘泊, 0.893 g/cc) (wt%)	43.5	43.4
蜡 A (400 厘泊, 0.937 g/cc) (wt%)	43.5	34.7
Piccotac 115 (wt%)	13	21.7
350°F(177 °C)粘度 厘泊 (g/(cm·sec))	2260(22.6)	2740(27.4)
闭合时间(秒)	5	5
开放时间(秒)	25	20
PAFT(C/模式)	100/c, a	107.5/c
密度(g/cm ³)	0.917	0.92
结晶度(%)	37.60	35.60
PT-初始(%)	98.00	72.00
PT14-14 天 50 °C (%)	98.00	58.00
PT14-14 天室温(%)	97	

显示出至少 80%初始纸张撕裂率的优选热熔型粘合剂对应于表 XVI 中所列图中点编号 4。这一热熔型粘合剂进一步显示出至少 80% 14 天在室温和 50 °C 下的纸张撕裂率。对应于图中点编号 4 的热熔型粘合剂含有 43.5wt%的聚合物，43.5wt%的蜡和 13wt%的增粘剂。对应于表 XVI 的图中点编号 11 的热熔型粘合剂，尽管既没有通过初始纸张撕裂试验也没有通过 50 °C 下 14 天纸张撕裂试验，但通过了在室温下的 14 天纸张撕

裂试验。对应于图中点编号 4 的热熔型粘合剂, 尽管没有获得 80%初始纸张撕裂率, 但获得 100% 14 天纸张撕裂率(在室温和 50 °C 下), 表示作为本发明的热熔型粘合剂具有可接受性能。对应于图中点编号 11 的热熔型粘合剂含有 43.4wt%聚合物、 21.7wt%增粘剂和 34.7wt%蜡。

包含在 350°F(177 °C)下熔体粘度为 23,000-25,000 厘泊(230 - 250g/(cm·sec)和密度为 0.865 至小于 0.880g/cm³ 的均匀乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 XVII 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中, 使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟, 直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂, 并以 2000ppm 的量使用, 基于总配方计。

所制备的热熔型粘合剂被评价其初始、室温下 14 天纸张撕裂率和 50 °C 下 14 天纸张撕裂率, 闭合时间, 开放时间和 PAFT。所评价的热熔型粘合剂的配方以及所获得的数据被列于表 XVII 中。

表 XVII

图中点编号	1	5	9
样品	81	82	83
聚合物 C2(25,000 厘泊, 0.871 g/cc) (wt%)	84.83		
聚合物 C(23,000 厘泊, 0.871 g/cc) (wt%)		62.41	47.5
蜡 A (400 厘泊, 0.937 g/cc) (wt%)	9.98	9.99	38
Piccotac 115(wt%)	4.99	27.4	14.3
350°F(177 °C)粘度	17100	8880	4440
厘泊 (g/(cm·sec))	(171)	(88.8)	(44.4)
闭合时间(秒)	5	5	5
开放时间(秒)	25	50	20
PAFT(C/模式)(°C)	110/c	110/c	110/a
PT*-初始(%)	100	100	100
PT14-14 天 50 °C (%)	100	100	100
PT14-14 天室温(%)	100	100	100

*PT 指纸张撕裂率

优选的热熔型粘合剂，即显示出至少 80%初始纸张撕裂率的那些，包括对应于表 XVII 中以下图中点编号的热熔型粘合剂：1，5 和 9。对应于图中点编号 1、5 和 9 的热熔型粘合剂中每一种进一步通过了在室温和 50 °C 下的 14 天纸张撕裂试验。表 XVII 中列出的数据说明了具有以下组成的热熔型粘合剂的用途：45 - 85wt% 聚合物，0 - 40wt% 蜡和 3 - 30wt% 增粘剂。从表 XVII 中列出的数据可以看出没有进一步的限制，可以预见，可接受配方的范围将扩展到关于密度为 0.870g/cm³ 和在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 5000 厘泊(50g/(cm·sec)) 的聚合物所记录的那些值，即，0 - 50wt% 蜡、25 - 85wt% 聚合物和 5 - 50wt% 的增粘剂。

包含在 350°F(177 °C) 下熔体粘度为 5,000 厘泊和密度为 0.875 - 0.885g/cm³ 的均匀乙烯聚合物的热熔型粘合剂。

聚合物、增粘剂、蜡和抗氧化剂同时以表 H 中指定的量加入到 Haake Rheocord 40 混合机中，使用保持在约 130 °C 下和 95rpm 下的 200g 混合压辊。所有的成分被混合约 5 分钟，直至它们熔化。所使用的抗氧化剂是 IrganoxTM 1010 位阻酚稳定剂，并以 2000ppm 的量使用，基于总配方计。

所制备的 HMA 被评价其初始、室温下 14 天纸张撕裂率和 50 °C 下 14 天纸张撕裂率，闭合时间，开放时间和 PAFT。所评价的 HMA 的配方以及所获得的数据被列于表 XVIII 中。

表 XVIII

图中点编号	1	2	4	6	7	8	11	1A	1B	1C
样品 No.	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
5000, 0.88(wt%)	85.0	32.5	43.4	25.0	47.5	49.9	43.5	100.0	70.0	70.0
蜡 A (400 厘泊, 0.93 g/cc)(wt%)		17.5	43.4	47.5	47.5	49.9	35.0		30.0	
Piccotac 115(wt%)	5.0	50.0	13.0	27.5	4.8	0.0	21.5			30.0
350°F(177 °C)粘度 厘泊 (g/(cm·sec))	3822	782	1300	666	1530	1455	1220		2610	2610
闭合时间(秒)	20.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	40.0	-	10.0
开放时间(秒)	20.0	25.0	25.0	15.0	15.0		10.0	20.0	-	50.0
PAFT(C/模式)(°C)	75/a	87.5/a	107.5/a	105/a	80/a	95/a	112.5/a	60/a	100/a	90/c
密度(g/cc)			0.913		0.907	0.904				
结晶度(%)	26.3	19.8	35.6	25.7	40.0	46.1	32.9	25.4	37.2	16.6
PT-初始(%)	100	100	7	20	73	0	100	28	10	100
PT14-14 天 50 °C (%)	100	0	64	0	82	18	71	35	15	100
PT14-14 天室温 (%)	91	11	69	28	92	18	100	41	0	100

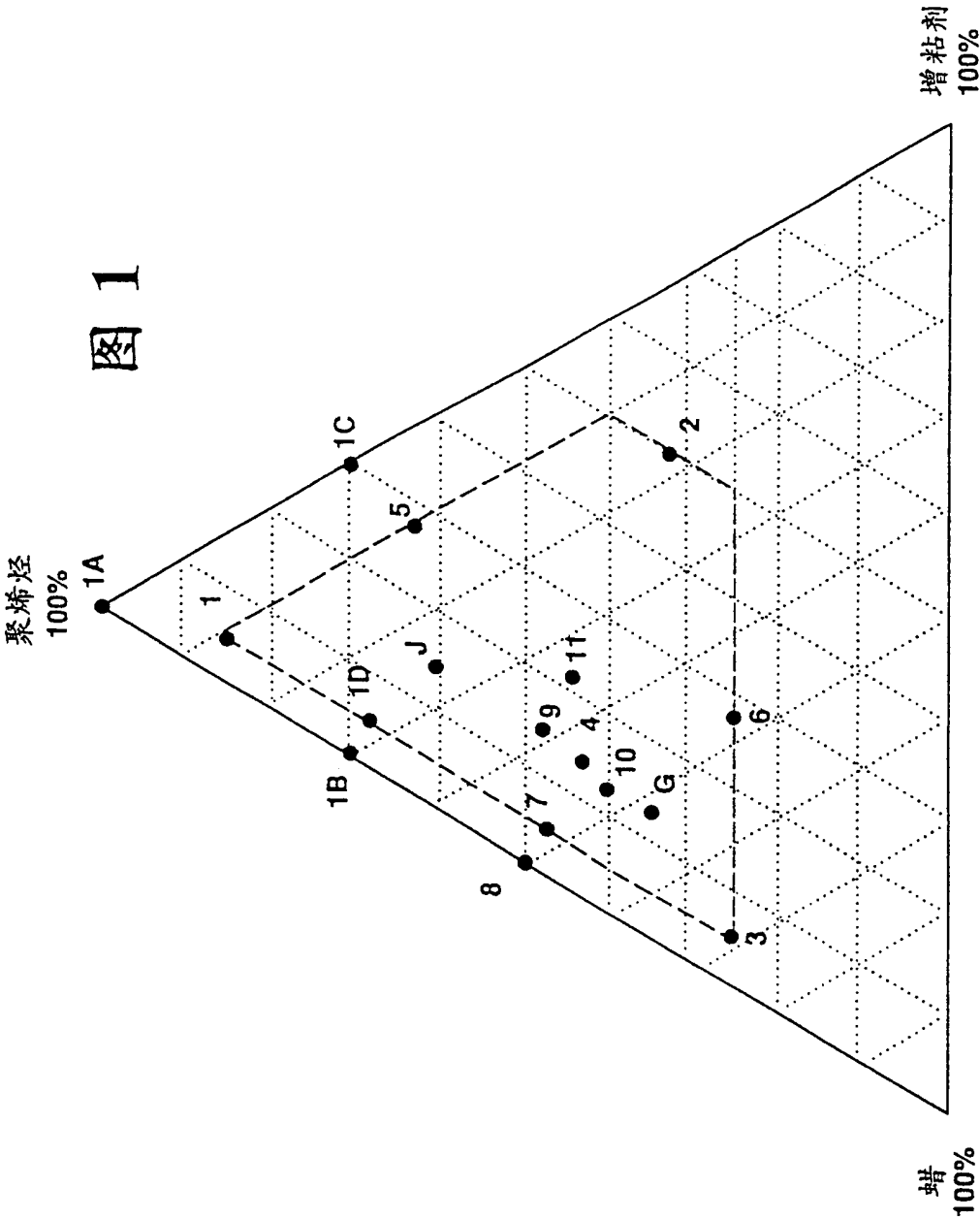
优选的热熔型粘合剂，即显示出至少 80%初始纸张撕裂率的那些，包括对应于表 XVIII 中所列下述图中点编号的热熔型粘合剂：1，2，11 和 1C。表 XVIII 中数据说明了具有以下组成的热熔型粘合剂的用途：30 - 85wt% 聚合物，0 - 35wt% 蜡和 5 - 50wt% 增粘剂，前提条件是当增粘剂以低于 10wt% 的量存在时，聚合物以高于 70wt% 的量存在，并且当增粘剂以高于 35wt% 的量存在时，聚合物以高于 35wt% 和低于 60wt% 的量存在，

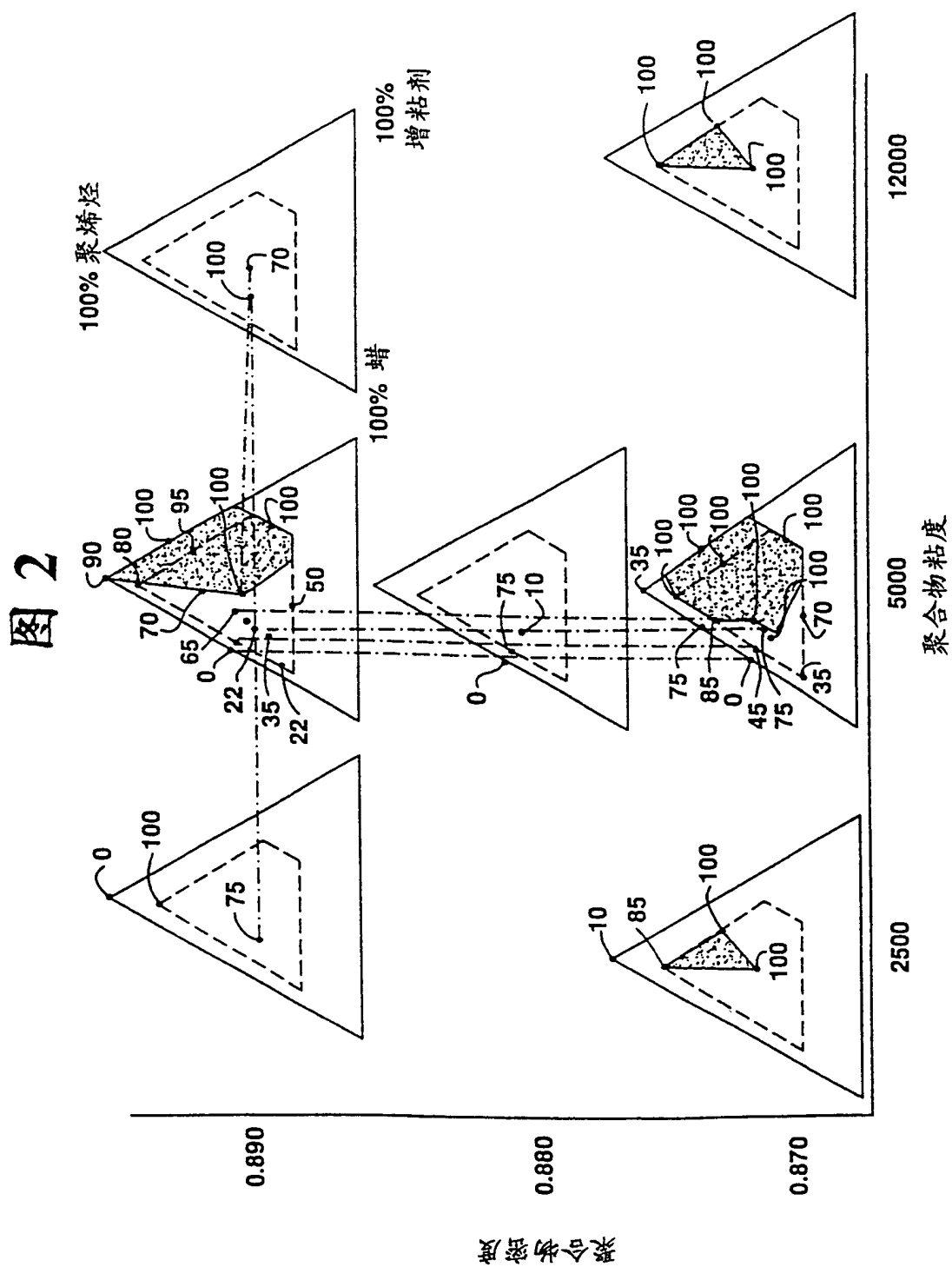
更优选的热熔型粘合剂，即显示出至少 80% 14 天室温纸张撕裂率的那些，包括由表 XVIII 中的以下图中点编号代表的热熔型粘合剂：1，7，11 和 1C。此类优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成：0 - 50wt% 的蜡，45 - 85wt% 的聚合物和 5 - 30wt% 增粘剂，前提条件是当蜡以

低于 5wt%的量存在时, 聚合物以低于约 80wt%和高于约 65wt%的量存在。

最优选的热熔型粘合剂, 即显示出至少 80% 14 天 50 °C 纸张撕裂率的那些, 包括由表 XVIII 中的以下图中点编号代表的热熔型粘合剂: 1, 7 和 1C。此类优选的热熔型粘合剂一般具有以下组成: 0 - 50wt%的蜡, 45 - 85wt%的聚合物和 5 - 30wt%增粘剂, 前提条件是当增粘剂以高于 20wt%的量存在时, 聚合物以低于 75wt%和高于 60wt%的量存在。

这些和其它实施方案将能够由本技术领域熟练技术人员所认知。因此, 本发明由权利要求来限制。





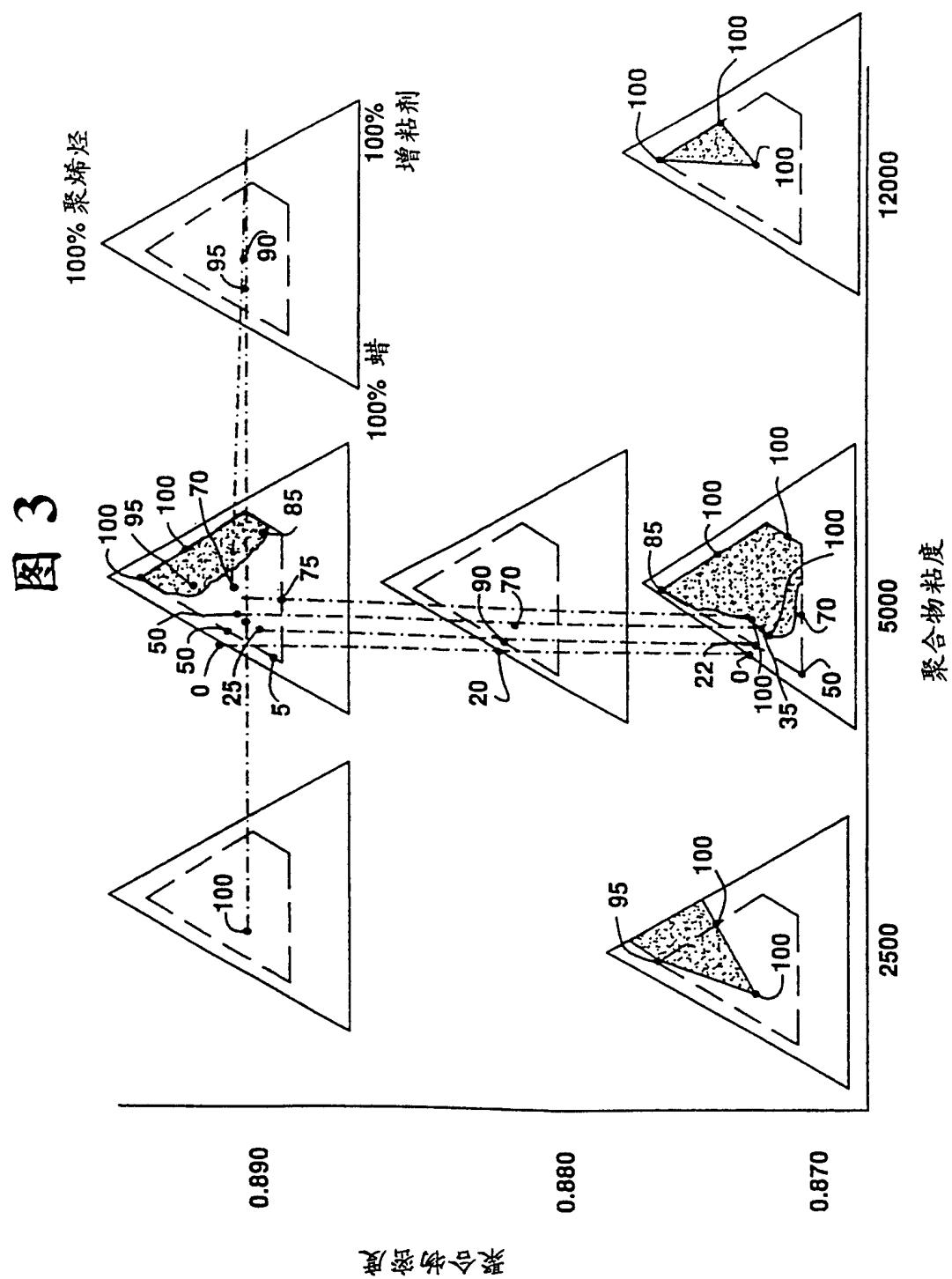


图 4

