



(21) 申请号 202080052659.5

(22) 申请日 2020.08.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114144491 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(30) 优先权数据
62/891,808 2019.08.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/047987 2020.08.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/041534 EN 2021.03.04

(73) 专利权人 H.B. 富乐公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 K·E·奥布莱恩 M·A·瓦尔韦德
王超 C·穆阿

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

F21S 41/29 (2018.01)

(56) 对比文件

CN 106062116 A, 2016.10.26

CN 101501096 A, 2009.08.05

JP 2016204541 A, 2016.12.08

JP 2018177937 A, 2018.11.15

JP 2015052063 A, 2015.03.19

WO 2018165546 A1, 2018.09.13

CN 108431165 A, 2018.08.21

审查员 郭艳风

权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

快速固化可湿固化热熔融粘合剂组合物和包含快速固化可湿固化热熔融粘合剂组合物的制品

(57) 摘要

本发明公开了一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物包括结晶聚酯多元醇、聚醚多元醇和二异氰酸酯的反应产物;粘土;聚酯/聚醚弹性体;第一热塑性聚合物,该第一热塑性聚合物选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯(烷基)丙烯酸酯共聚物以及它们的组合;增粘剂;和任选的第二热塑性聚合物,该任选的第二热塑性聚合物选

自热塑性聚氨酯、热塑性聚己内酯以及它们的组合。

1. 一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:
异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物包括结晶聚酯多元醇、聚醚多元醇和二异氰酸酯的反应产物,所述结晶聚酯多元醇具有至少55°C的结晶峰温度;
粘土;
聚酯/聚醚热塑性弹性体;
第一热塑性聚合物,所述第一热塑性聚合物选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;和
第一增粘剂。
2. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二热塑性聚合物,所述第二热塑性聚合物选自热塑性聚氨酯、热塑性聚己内酯以及它们的组合。
3. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:
25重量%至45重量%的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;和
5重量%至30重量%的粘土。
4. 根据权利要求2所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:
25重量%至45重量%的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;和
5重量%至30重量%的粘土。
5. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有5:1至2:1的NCO:OH比率。
6. 根据权利要求2所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有5:1至2:1的NCO:OH比率。
7. 根据权利要求3所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有5:1至2:1的NCO:OH比率。
8. 根据权利要求4所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有5:1至2:1的NCO:OH比率。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含10重量%至20重量%的粘土。
10. 根据权利要求1-8中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二增粘剂,
所述第一增粘剂包括芳族烃树脂,
所述第二增粘剂包括 α -甲基苯乙烯增粘剂。
11. 根据权利要求9所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二增粘剂,
所述第一增粘剂包括芳族烃树脂,
所述第二增粘剂包括 α -甲基苯乙烯增粘剂。
12. 根据权利要求1-8、11中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述结晶聚酯多元醇表现出至少60°C的结晶峰温度。

13. 根据权利要求10所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述结晶聚酯多元醇表现出至少60°C的结晶峰温度。

14. 根据权利要求1-8、11、13中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述结晶聚酯多元醇衍生自具有至少2个碳原子的二醇和具有12至20个碳原子的二酸。

15. 根据权利要求12所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述结晶聚酯多元醇衍生自具有至少2个碳原子的二醇和具有12至20个碳原子的二酸。

16. 根据权利要求2-8、11、13、15中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二热塑性聚合物,所述第二热塑性聚合物表现出至少80°C的熔点。

17. 根据权利要求14所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二热塑性聚合物,所述第二热塑性聚合物表现出至少80°C的熔点。

18. 根据权利要求1-8、11、13、15、17中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物表现出至少500牛顿的五分钟搭接剪切强度。

19. 根据权利要求16所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物表现出至少500牛顿的五分钟搭接剪切强度。

20. 根据权利要求1-8、11、13、15、17、19中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物表现出至少500牛顿的高温搭接剪切强度。

21. 根据权利要求18所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物表现出至少500牛顿的高温搭接剪切强度。

22. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物在从熔融冷却时表现出不大于5分钟的结晶转变时间。

23. 根据权利要求2所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物在从熔融冷却时表现出不大于5分钟的结晶转变时间。

24. 根据权利要求1-8、11、13、15、17、19、21-23中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物在从熔融冷却时表现出至少45°C的结晶转变温度。

25. 根据权利要求20所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述组合物在从熔融冷却时表现出至少45°C的结晶转变温度。

26. 根据权利要求1-8、11、13、15、17、19、21-23、25中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中聚酯/聚醚热塑性弹性体具有当使用2.16千克砝码在190°C下测试时不大于25克/10分钟的熔体流动速率。

27. 根据权利要求24所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中聚酯/聚醚热塑性弹性体具有当使用2.16千克砝码在190°C下测试时不大于25克/10分钟的熔体流动速率。

28. 根据权利要求1-8、11、13、15、17、19、21-23、25中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中聚酯/聚醚热塑性弹性体具有当使用2.16千克砝码在190°C下测试时不大于15克/10分钟的熔体流动速率。

29. 根据权利要求24所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中聚酯/聚醚热塑性弹性体具有当使用2.16千克砝码在190°C下测试时不大于15克/10分钟的熔体流动速率。

30. 根据权利要求1-8、11、13、15、17、19、21-23、25、27、29中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其包含5重量%至35重量%的增粘剂。

31. 根据权利要求28所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其包含5重量%至35重量%的增粘剂。

32. 一种制品,包含:

第一基材,

第二基材;和

经固化的根据权利要求1-25中任一项所述的粘合剂组合物,所述第一基材通过经固化的粘合剂组合物粘结至所述第二基材。

33. 一种照明灯,所述照明灯包括:

聚碳酸酯基材;

聚丙烯基材;和

经固化的根据权利要求1-25中任一项所述的粘合剂组合物,所述聚碳酸酯基材通过经固化的粘合剂组合物粘结至所述聚丙烯基材。

快速固化可湿固化热熔融粘合剂组合物和包含快速固化可湿 固化热熔融粘合剂组合物的制品

背景技术

[0001] 本发明涉及配制可湿固化热熔融粘合剂组合物。

[0002] 人们正不断努力改进制造工艺。例如,在汽车工业中,有许多部件的组装需要粘合剂。对于这些部件中的许多部件来说,重要的是粘合剂快速达到足够水平的强度,以实现在相对短的时间段内测试并进一步处理由其制成的部件(例如,测试可靠性和湿气不可渗透密封性)。如果未快速达到必要的粘结强度,则组装部件可能在进一步加工或测试期间脱离。此外,可能必须延迟取决于组装部件的后续制造步骤,以便适应实现部件的必需水平的粘结强度所需的附加时间。美学对于消费者可见的部件也是重要的。

[0003] 可湿固化热熔融聚氨酯粘合剂组合物是已知的并且用于多种应用中。US 9,605,187公开了可湿固化热熔融粘合剂组合物。在'187专利的实施例中,预聚物由DYNACOLL 7380形成,如通过DSC测试方法的结晶度所测量的,它具有76.80秒的结晶峰时间、52.6°C的结晶峰温度和0.58°C/秒(°C/s)的结晶速率。

[0004] 一些可湿固化热熔融聚氨酯粘合剂组合物不表现出足够的高温强度、在高温未固化状态下的尺寸稳定性、在足够短的时间段内足够高的粘结强度、或此类特性的组合,以用于一些工业应用(包括例如汽车工业中的应用)。一些热熔融可湿固化聚氨酯粘合剂组合物可在固化期间流出粘结层,以变得对用粘合剂制成的部件的使用者可见。这可形成不美观的部件,并且可导致部件报废。

[0005] 需要一种表现出良好的高温强度和在短时间段内良好的粘结强度的热熔融粘合剂组合物。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明的特征在于一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物包括结晶聚酯多元醇、聚醚多元醇和二异氰酸酯的反应产物,该结晶聚酯多元醇表现出至少55°C的结晶峰温度;粘土;聚酯/聚醚热塑性弹性体;第一热塑性聚合物,该第一热塑性聚合物选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯(烷基)丙烯酸酯共聚物以及它们的组合;第一增粘剂;和任意的第二热塑性聚合物,该任意的第二热塑性聚合物选自热塑性聚氨酯、热塑性聚己内酯。在一些实施方案中,结晶聚酯多元醇表现出至少66°C的结晶峰温度。

[0007] 在一个实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物包含10重量%至50重量%的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物和1重量%至40重量%的粘土。在另一个实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物包含25重量%至45重量%的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物和5重量%至30重量%的粘土。

[0008] 在其他实施方案中,异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有5:1至2:1的NCO:OH比率。在另一个实施方案中,异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有4:1至3:1的NCO:OH比率。

[0009] 在一些实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物包含10重量%至20重量%的粘

土。

[0010] 在其他实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物包含5重量%至35重量%的增粘剂。在一个实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二增粘剂(例如, α -甲基苯乙烯增粘剂)。

[0011] 在另一个实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含抗氧化剂。

[0012] 在一些实施方案中,结晶聚酯多元醇表现出至少80°C的熔点。在一些实施方案中,结晶聚酯多元醇表现出至少90°C的熔点。在其他实施方案中,结晶聚酯多元醇衍生自具有至少2个碳原子的二醇和具有10至20个碳原子的二酸。在其他实施方案中,结晶聚酯多元醇衍生自具有至少2个碳原子的二醇和具有12至20个碳原子的二酸。在另一个实施方案中,结晶聚酯多元醇衍生自乙二醇和选自十四烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合的二酸。

[0013] 在一些实施方案中,第二热塑性聚合物表现出至少80°C的熔融温度。

[0014] 在一个实施方案中,组合物表现出至少100牛顿的五分钟搭接剪切强度。在另一个实施方案中,组合物表现出至少500牛顿的五分钟搭接剪切强度。在其他实施方案中,组合物表现出至少600牛顿的五分钟搭接剪切强度。

[0015] 在一些实施方案中,组合物表现出至少450牛顿的高温搭接剪切强度。在其他实施方案中,组合物表现出至少640牛顿的高温搭接剪切强度。

[0016] 在另一个实施方案中,组合物在3分钟测试方法下通过静态负载。

[0017] 在另一个实施方案中,组合物在从熔融冷却时表现出不大于215秒的结晶转变时间。在其他实施方案中,在从熔融冷却时,组合物表现出至少45°C的结晶转变温度。

[0018] 在一些实施方案中,组合物表现出当根据雾化测试方法测试时,至少90%的透射率。在其他实施方案中,组合物表现出当根据雾化测试方法测试时,至少100%的透射率。

[0019] 在另一方面,本发明的特征在于一种制品,该制品包括第一基材、第二基材和上文或经固化的本文所述的可湿固化粘合剂组合物,第一基材通过经固化的粘合剂组合物粘结至第二基材。在一个实施方案中,第一基材是聚碳酸酯,并且第二基材是聚丙烯。在一个实施方案中,制品是照明灯,该照明灯包括聚碳酸酯基材、聚丙烯基材和上文或经固化的本文所述的可湿固化粘合剂组合物,聚碳酸酯基材通过经固化的粘合剂组合物粘结至聚丙烯基材。

[0020] 本发明的特征在于一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物表现出良好的高温强度和在相对短的时间段内良好的粘附性。

[0021] 通过以下附图说明、优选实施方案的说明和权利要求书,其他特征和优点将显而易见。

附图说明

[0022] 图1是实施例1、3、4和对照例C1的组合物的以kPa表示的储能模量和以kPa表示的损耗模量相对于以摄氏度表示的温度的曲线图。

[0023] 图2是实施例1、3、4和对照例C1的组合物的以kPa表示的储能模量和温度相对于时间的曲线图。

具体实施方式

[0024] 可湿固化热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物、粘土、聚酯/聚醚弹性体、第一热塑性乙烯基衍生的共聚物、增粘剂和任选的热塑性聚合物,该任选的热塑性聚合物选自热塑性聚氨酯、热塑性聚己内酯以及它们的组合。可湿固化热熔融粘合剂组合物在从熔融冷却时优选地表现出在至少40°C、至少45°C或甚至至少50°C的温度下的结晶转变,如采用流变测试方法通过结晶转变温度所确定的;以及小于15分钟、不大于10分钟、不大于5分钟、不大于4分钟、不大于215秒、不大于180秒或甚至不大于120秒的结晶转变时间,如采用流变测试方法通过结晶转变时间所确定的。

[0025] 可湿固化热熔融粘合剂组合物还优选地表现出在相对短的时间段内良好的粘合剂粘结强度。粘合剂组合物的粘结强度的一种可用量度是其保持静态负载的能力。可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地能够在施加三分钟内、在施加两分钟内或者甚至在施加一分钟内保持至少6.8千克(kg)的静态负载。可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地在一分钟之后、在五分钟之后或甚至在十分钟之后通过三分钟测试方法下的静态负载。可湿固化热熔融粘合剂组合物也可被配制成通过改良的静态负载测试方法,其中方法被修改成使得在将粘合剂施加到通道之后两分钟时或甚至一分钟时,而不是测试方法中指定的三分钟时测试粘合剂。可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地在一分钟时、在五分钟时或甚至在十分钟时通过此类改良的静态负载测试方法。

[0026] 可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地表现出当根据五分钟搭接剪切测试方法测试时,至少100牛顿(N)、至少300N、至少400N、至少500N、至少600N、至少700N、500N至1500N、或甚至600N至1500N的搭接剪切;以及当在107°C下根据高温搭接剪切强度测试方法测试时,至少400N、至少450N、至少500N、至少600N、至少640N或甚至450N至650N的高温搭接剪切。

[0027] 可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地表现出当根据雾化测试方法测试时,至少60%的透射率、至少70%的透射率、至少80%的透射率、至少90%的透射率或甚至100%的透射率。

[0028] 热熔融粘合剂组合物可配制成处于180°C、163°C或甚至150°C表现出任何合适的粘度,包括例如不大于30,000厘泊(cP)、不大于20,000cP、不大于15,000cP、不大于10,000cP或甚至至少5000cP的粘度。可湿固化热熔融粘合剂组合物还优选地表现出在163°C下的8小时测试时间段内不大于+/-5%、不大于+/-3%或甚至不大于+/-2%的平均每小时粘度变化。

[0029] 可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地不表现出回流。一种有用的测量回流的方法是回流测试方法。可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地通过回流测试方法。

[0030] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物

[0031] 可用的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物包括例如结晶聚酯多元醇、聚醚多元醇、二异氰酸酯和任选的其他多元醇的反应产物;结晶聚酯多元醇、二异氰酸酯和任选的其他多元醇的反应产物;聚醚多元醇、二异氰酸酯和任选的其他多元醇的反应产物;以及它们的任何组合。用于形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团(NCO)与存在于多元醇上的羟基基团(OH)的总和的化学计量比优选地为不大于6:1、5:1至2:1、4:1至3:1或甚至3.5:1。

[0032] 结晶聚酯多元醇

[0033] 衍生聚氨酯预聚物的结晶聚酯多元醇包含至少两个羟基基团。可用的结晶聚酯多元醇具有至少80°C、至少85°C或甚至至少90°C的熔点；至少55°C、至少60°C或甚至至少65°C的结晶峰温度；和不大于75秒(s)、不大于70s、不大于65s、不大于60s或甚至不大于55s的结晶峰时间，如通过DSC测试方法的结晶度所确定的。结晶聚酯多元醇优选地具有至少1000g/mol，或甚至2000g/mol至4000g/mol的数均分子量(Mn)。合适的结晶聚酯多元醇包括至少一种二醇(例如，脂环族二醇、具有至少2个碳原子的碳链的脂族二醇以及它们的组合)和至少一种二酸(例如，具有至少10个碳原子、至少12个碳原子、至少14个碳原子、10个碳原子至20个碳原子、12个碳原子至20个碳原子或甚至12个碳原子至16个碳原子的脂族二酸、芳族二酸以及它们的组合)的反应产物。可用的脂族二醇的一个示例是乙二醇。合适的二酸的示例包括1,12-十二烷二酸、1,14-十四烷二酸、癸二酸以及它们的组合。可用的结晶聚酯多元醇的具体示例包括乙二醇/十四烷二酸、乙二醇/十二烷二酸以及它们的混合物。

[0034] 可用的结晶聚酯多元醇可以多种商品名商购获得，包括例如来自Evonik Corporation (Parsippany, New Jersey)的商品名DYNACOLL系列，该系列包括：DYNACOLL 7490乙二醇/十四烷二酸结晶聚酯多元醇，其具有如制造商所报告的90°C的熔点以及如根据通过DSC测试方法的结晶度所测量的51秒的结晶峰时间、68.7°C的结晶峰温度和0.91°C/秒的结晶速率；DYNACOLL 7330乙二醇/十二烷二酸结晶聚酯多元醇，其具有如制造商所报告的85°C的熔点以及如通过DSC测试方法的结晶度所测量的66秒的结晶峰时间、59°C的结晶峰温度和0.68°C/秒的结晶速率。

[0035] 聚醚多元醇

[0036] 衍生聚氨酯预聚物的聚醚多元醇包含至少两个羟基基团。可用的聚醚多元醇包括直链和支链聚醚均聚物和共聚物，并且聚醚多元醇共聚物可具有多种构型，包括例如无规构型和嵌段构型。聚醚多元醇衍生自环氧化物单体(例如，环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,4-环氧丁烷和四氢呋喃)和任选的具有至少两个活性氢的多官能引发剂，这些多官能引发剂包括例如多元醇(例如，乙二醇、丙二醇、二乙二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇和双酚A)、乙二胺、丙二胺、三乙醇胺、1,2-丙二硫醇以及它们的组合。

[0037] 合适的环氧烷烃封端的聚醚多元醇包括第一组分(例如，乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、2-乙基己二醇-1,3-甘油、1,2,6-己烷三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三(羟基苯基)丙烷以及它们的组合)和第二组分(例如，环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷以及它们的组合)的加合物的反应产物。尤其可用的聚醚多元醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、用环氧乙烷封端或与环氧乙烷共聚的环氧丙烷或环氧丁烷的反应产物(例如环氧乙烷封端的丙二醇)、聚四亚甲基醚二醇以及它们的组合。

[0038] 合适的可商购获得的聚醚多元醇可以多种商品名，包括例如以TERATHANE系列商品名购自The Lycra Company (Wilmington, Delaware)，该系列包括TERATHANE 2000聚四亚甲基醚二醇和TERATHANE 1000聚醚二醇；以VORANOL系列商品名购自Dow Chemical (Midland, Michigan)，该系列包括VORANOL 220-056聚醚多元醇和VORANOL 2000L聚丙二醇；以DESMOPHEN、ARCOL和ACCLAIM系列商品名购自Covestro LLC (Pittsburgh, Pennsylvania)，该系列包括DESMOPHEN 2061BD聚丙烯醚多元醇、DESMOPHEN 2060BD聚丙烯醚多元醇、ARCOL PPG-2000聚丙二醇、ARCOL PPG-1000聚丙二醇和ACCLAIM Polyol 703

聚丙二醇;以及以PolyG聚丙二醇和POLY-G 55-56环氧乙烷封端的聚乙二醇购自Monument Chemical Kentucky LLC (Brandenburg, Kentucky)。

[0039] 二异氰酸酯

[0040] 衍生聚氨酯预聚物的二异氰酸酯可以是任何合适的二异氰酸酯,包括例如芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯以及它们的组合。可用的芳族二异氰酸酯包括例如二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)(例如,二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯(即,2,4'-MDI)、二苯基甲烷-2,2'-二异氰酸酯(即,2,2'-MDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(即,4,4'-MDI)以及它们的组合)、四甲基二甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯(例如萘-1,5-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯以及它们的组合)、甲苯二异氰酸酯(TDI)(例如,2,4-TDI、2,6-TDI以及它们的组合)以及它们的组合。可用的环脂族二异氰酸酯包括例如1-异氰酸根合甲基-3-异氰酸根合-1,5,5-三甲基-环己烷(即,异佛尔酮二异氰酸酯(即IPDI))、1-甲基-2,4-二异氰酸根合-环己烷、1,4-二异氰酸根合-2,2,6-三甲基环己烷(即TMCDI)、上述芳族二异氰酸酯的氢化产物(例如氢化2,4'-MDI、氢化2,2'-MDI、氢化4,4'-MDI以及它们的组合)以及它们的组合。可用的脂族二异氰酸酯包括例如六亚甲基二异氰酸酯(例如,1,6-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二异氰酸根合-2,4,4-三甲基己烷二异氰酸酯以及它们的组合)、赖氨酸二异氰酸酯、十二烷二异氰酸酯、二聚体二异氰酸酯以及它们的组合。

[0041] 异氰酸酯封端的预聚物任选地被汽提去除残余单体二异氰酸酯,使得单体二异氰酸酯的量小于0.5重量%、小于0.25重量%或甚至小于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

[0042] 可用的二异氰酸酯单体可以多种商品名商购获得,包括例如以DESMODUR和MODUR系列商品名购自COVESTRO LLC (Pittsburgh, Pennsylvania),该系列包括例如MODUR M 4,4'-MDI;以LUPRANATE M 4,4'-MDI购自BASF Corp. (Wyandotte, Michigan);以及以RUBINATE 44购自Huntsman Corp. (Auburn Hills, Michigan)。

[0043] 粘土

[0044] 可用的粘土包括例如高岭土粘土(也称为陶土)、煅烧高岭土粘土、块状粘土、叶蜡石、蒙脱石(例如,蒙脱土和膨润土蒙脱石)、海泡石以及它们的组合。可用的粘土表现出大于11平方米/克(m^2/g)、大于 $15m^2/g$ 、或甚至大于 $20m^2/g$ 的BET表面积,如通过ASTM D1993确定的。高岭土粘土的可用来源包括来自Sibelco North America, Inc. (Charlotte, North Carolina)的中值粒度为 $0.5\mu m$ 并且BET表面积为 $24m^2/g$ 的SNOBRITE白色填料颜料。热熔融粘合剂组合物包含1重量%至40重量%、5重量%至30重量%、或甚至10重量%至20重量%的粘土。

[0045] 聚酯/聚醚热塑性弹性体

[0046] 聚酯/聚醚热塑性弹性体优选地表现出至少 $125^\circ C$ 、至少 $130^\circ C$ 、或甚至至少 $140^\circ C$ 的熔融温度(如根据ISO 11357-1/-3以 $10^\circ C/分钟$ 的升温速率确定的)和当使用2.16千克砝码在 $190^\circ C$ 下测试时不大于50克/10分钟、不大于25克/10分钟、不大于15克/10分钟、或甚至2克/10分钟至15克/10分钟的熔体流动速率(MFR)。可用的聚酯/聚醚热塑性弹性体具有大于75,000g/mol、或甚至大于100,000g/mol的重均分子量(M_w)。可用的聚酯/聚醚热塑性弹性体包含硬聚酯片段和软聚酯片段,其中硬聚酯片段衍生自二羧酸(例如,对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、二苯甲酸和用苯核取代的二羧基化合物)和相对低分子量二醇(例如,分子量小于250g/mol的C2-C6亚烷基二醇(例如,乙烷二醇、丙烷二醇、异丁烯二醇和丁

二醇),以形成分子量小于550g/mol的重复单元(即,短链酯单元),并且软聚酯片段衍生自二羧酸和相对高分子量多元醇(例如,长链多元醇(例如分子量为至少350g/mol的二醇))和任意的低分子量二醇,以形成具有较高分子量的重复单元(即,长链酯单元)。

[0047] 用于制备软片段的可用长链多元醇具有350g/mol至6000g/mol、600g/mol至3,000g/mol、或甚至1000g/mol至3000g/mol的分子量。可用的长链多元醇(例如,二醇)具有小于55°C的熔点和大于2.5:1的碳原子与氧原子的比率。可用的长链多元醇包括聚(亚烷基)二醇和聚(亚烷基氧)二羧酸的二醇酯,其中亚烷基基团包含2至9个碳原子(例如,聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)以及它们的组合)。可用的聚酯/聚醚共聚物公开于US 9,605,187(Helmeke等人)、US 5,939,499(Anderson等人)和US 8,822,031(Helmeke等人)中。尤其可用的聚酯/聚醚热塑性弹性体衍生自数均分子量为600g/mol至300g/mol的对苯二甲酸、1,4-丁二醇和聚四亚甲基醚二醇。

[0048] 可用的聚酯/聚醚热塑性弹性体可以多种商品名商购获得,包括例如以HYTREL系列商品名购自DuPont(Wilmington,Delaware),该系列包括MFR为5g/10min的HYTREL 3078聚酯/聚醚共聚物弹性体;以及以RITEFLEX系列商品名购自Ticona GmbH(Germany),该系列包括MFR为9g/10min的RITEFLEX 425热塑性弹性体。

[0049] 第一热塑性聚合物:乙烯基衍生的共聚物

[0050] 可用的乙烯基衍生的共聚物包括例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯(烷基)丙烯酸酯共聚物以及它们的组合。

[0051] 可用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物包含30重量%至60重量%、或甚至40重量%至60重量%的乙酸乙烯酯。合适的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可以多种商品名商购获得,包括例如以LEVAMELT系列商品名购自Lanxess Corporation(Pittsburgh,Pennsylvania),该系列包括LEVAMELT 456乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;以及以ATEVA系列商品名购自AT Plastics,Inc.(Edmonton,Alberta,Canada),该系列包括ATEVA 4030。

[0052] 合适的乙烯(烷基)丙烯酸酯共聚物衍生自乙烯以及丙烯酸和甲基丙烯酸的C1至C12酯(包括例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯以及它们的组合)的至少一种共聚单体。

[0053] 可湿固化热熔融粘合剂组合物优选地包含1重量%至10重量%、1重量%至8重量%、或甚至2重量%至5重量%的乙烯基衍生的共聚物。

[0054] 任意的第二热塑性聚合物

[0055] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含第二热塑性聚合物。第二热塑性聚合物优选地包含羟基官能团。合适的第二热塑性聚合物包括例如热塑性聚氨酯(例如衍生自二醇(例如,乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、E-己内酯以及它们的组合)、二酸(脂族二酸(例如,癸二酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、戊二酸、戊二酸酐以及它们的组合)、芳族二酸(例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐以及它们的组合)以及它们的组合和二异氰酸酯的热塑性聚氨酯)、热塑性聚己内酯以及它们的组合。第二热塑性聚合物优选地表现出不大于-20°C、不大于-30°C或甚至不大于-40°C的玻璃化转变温度Tg和至少60°C、至少65°C、至少70°C、至少75°C或甚至至少80°C的熔点。合适的第二热塑性聚合物具有1分钟(min)至10min、1min至5min、或甚至1min至

4min的结晶峰时间,如通过DSC测试方法的结晶度测量的。可用的热塑性聚合物具有至少50,000g/mol、至少60,000g/mol、至少70,000g/mol、或甚至至少90,000g/mol的数均分子量(Mn)。

[0056] 合适的热塑性聚合物可以多种商品名商购获得,包括例如以CAPA系列商品名购自INGEVITY Corporation(North Charleston,South Carolina),该系列包括Mw为50,000g/mol的CAPA 6500聚己内酯;以及以PEARLBOND系列商品名购自The Lubrizol Corporation(Wickliffe,Ohio),该系列包括PEARLBOND ECO 590、PEARLBOND 539、PEARLBOND 220和PEARLBOND 520热塑性聚氨酯。

[0057] 热熔融粘合剂组合物任选地包含0重量%至10重量%、1重量%至8重量%、或甚至2重量%至5重量%的热塑性聚氨酯。

[0058] 增粘剂

[0059] 增粘剂优选地具有大于100°C、大于110°C、大于120°C、大于135°C、或甚至大于145°C的环球软化点。可用的增粘剂具有大于500ppm、大于1000ppm、不大于1500份每百万份(ppm)、不大于1000ppm、不大于750ppm、不大于600ppm、不大于500ppm、不大于400ppm、或甚至不大于300ppm(如制造商所报告的)的挥发性有机化合物(voc)。增粘剂可以是至少两种增粘剂的混合物,其中一种增粘剂具有比另一种增粘剂更大的voc,包括例如一种增粘剂具有大于500ppm的voc并且一种增粘剂具有小于500ppm的voc含量。

[0060] 可用的增粘剂衍生自芳族部分和乙烯,并且包括例如芳族树脂、芳族-脂族树脂(例如芳族-脂族石油烃树脂)以及它们的组合。合适的芳族增粘剂包括衍生自例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、甲氧基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、茛、甲基茛、香豆酮-茛以及它们的组合任选地与至少一种烯键式不饱和单体(例如,1,3-丁二烯、顺式-1,3-戊二烯、反式-1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-2-丁烯、环戊二烯、二环戊二烯以及它们的组合)共聚的增粘剂。

[0061] 可用的芳族-脂族石油烃树脂包括例如基于C9的树脂、基于二环戊二烯的树脂、基于C5/C9共聚物的树脂以及它们的组合。

[0062] 可用的增粘剂可以多种商品名商购获得,包括例如以KRISTALEX系列商品名购自Eastman Chemical Company(Kingsport,Tennessee),该系列包括例如KRISTALEX 5140SD α -甲基苯乙烯增粘树脂和KRISTALEX 3100 SD α -甲基苯乙烯增粘树脂;以HIKOTACK系列商品名购自Kolon Industries Inc.(Seoul,Republic of Korea),该系列包括HIKOTACK P110S C9树脂;以ESCOREZ系列商品名购自ExxonMobil Chemical Company(Houston,Texas),该系列包括例如ESCOREZ 5637芳族改性的环脂族烃树脂、ESCOREZ 5600芳族改性的环脂族烃树脂、ESCOREZ 5615芳族改性的环脂族烃树脂和ESCOREZ 5690芳族改性的环脂族烃树脂;以WINGTACK系列商品名购自Cray Valley HSC(Exton,Pennsylvania),该系列包括例如WINGTACK 86芳族改性的C-5烃树脂、WINGTACK EXTRA芳族改性的C-5烃树脂;以及以PICCOTAC系列商品名购自Eastman Chemical Company(Kingsport,Tennessee),该系列包括例如PICCOTAC 8095芳族改性的C-5烃树脂。由Eastman Chemical Co.(Kingsport,Tennessee)制造的KRISTALEX、PLASTOLYN和PICCOTEX α -甲基苯乙烯增粘剂。

[0063] 热熔融粘合剂组合物包含至少5重量%、10重量%至不大于60重量%、至少10重量%、15重量%至55重量%、15重量%至50重量%、5重量%至35重量%、或甚至20重量%至

45重量%的增粘剂。

[0064] 催化剂

[0065] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含催化剂以增加固化反应速率。可用的催化剂包括包含醚和吗啉官能团的催化剂,其示例包括二(2,6-二甲基吗啉代乙基)醚和4,4'-(氧基二-2,1-乙烷二基)双-吗啉(DMDEE)。合适的可商购获得的催化剂包括例如JEFFCAT DMDEE 4,4'-(氧基二-2,1-乙烷二基)双-吗啉,其可购自Huntsman Corp. (Houston, Texas)。其他合适的催化剂包括例如金属羧酸盐和二月桂酸二丁基锡。可用的金属羧酸盐包括例如羧酸钴、羧酸锰以及它们的混合物。

[0066] 当存在催化剂时,基于粘合剂组合物的重量计,粘合剂组合物包含约0.01重量%至约0.5重量%的催化剂。

[0067] 在一些实施方案中,湿固化催化剂在形成聚氨酯预聚物期间存在,并且被掺入到聚氨酯预聚物的主链中。

[0068] 添加剂

[0069] 热熔融粘合剂组合物任选地包含多种附加组分,这些附加组分包括例如抗氧化剂、稳定剂、附加聚合物(例如苯乙烯嵌段共聚物、乙烯醇共聚物以及它们的组合),粘合增进剂、紫外线稳定剂、粘合增进剂(即,基于硅烷的粘合增进剂)、流变改性剂、腐蚀抑制剂、着色剂(例如,颜料(例如,碳黑(例如,PTMEG分散的碳黑)) 和染料)、填料、阻燃剂、成核剂以及它们的组合。

[0070] 可用的抗氧化剂包括例如季戊四醇四[3, (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、亚磷酸盐(包括例如三-(对-壬基苯基)-亚磷酸盐(TNPP)和双(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基-二膦酸盐)、二-硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯(DSTDP)以及它们的组合。可用的抗氧化剂可以多个商品名商购获得,包括例如IRGANOX系列商品名,包括例如IRGANOX 1010、IRGANOX 565和IRGANOX 1076受阻酚抗氧化剂、IRGAFOS 168亚磷酸盐抗氧化剂(这些抗氧化剂均可购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, New Jersey)),以及得自美国路易斯安那州巴吞鲁日的雅保公司(Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana)的ETHYL 702 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。当存在时,粘合剂组合物优选包含约0.1重量%至约2重量%的抗氧化剂。

[0071] 可用的任选填料包括例如热解法二氧化硅、硅灰石以及它们的组合。

[0072] 可湿固化热熔融粘合剂组合物可通过任何合适的方法形成。形成可湿固化热熔融粘合剂组合物的可用方法包括例如,将异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物、粘土、聚酯/聚醚弹性体、乙烯基衍生的共聚物、增粘剂和任何任选的组分诸如热塑性聚合物以任何顺序组合;将异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物与包含粘土、聚酯/聚醚弹性体、乙烯基衍生的共聚物、增粘剂和任何任选的组分诸如热塑性聚合物的组合物组合;形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,然后以任何顺序添加粘土、聚酯/聚醚弹性体、乙烯基衍生的共聚物、增粘剂和任何任选的组分中的至少一者;在存在粘土、聚酯/聚醚弹性体、乙烯基衍生的共聚物、增粘剂和任何任选的组分中的至少一者的情况下形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;将粘土、聚酯/聚醚弹性体、乙烯基衍生的共聚物、增粘剂和任何任选的组分诸如热塑性聚合物以任何顺序组合,然后添加异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;以及它们的组合。在前述方法中的任一种方法

中,组合物的组分可顺序地、同时地、基本上同时地以及它们的组合添加。

[0073] 用途

[0074] 可湿固化热熔融粘合剂组合物可用于多种应用,这些应用包括例如将两个基材永久地粘结在一起并防止第一基材相对于第二基材移动。可湿固化热熔融粘合剂组合物可配制成适用于粘结基材,这些基材具有多种特性,并包括例如极性基材、非极性基材、刚性基材(即不能由个体使用双手使基材弯曲或如果试图用双手使基材弯曲,则会断裂)、柔性基材(例如柔性基材(即可使用不大于双手的力使基材弯曲)、多孔基材、导电基材、绝缘基材、透明基材以及它们的组合,和多种形式的基材,包括例如片材(例如金属片材、聚合物片材、玻璃片材、连续片材、不连续片材以及它们的组合)、膜(例如聚合物膜、金属化聚合物膜、连续膜、不连续膜以及它们的组合)、箔(例如金属箔)、纤维、线、纱线、织造物、非织造物、以及它们的组合。

[0075] 可湿固化热熔融粘合剂组合物可配制成适用于将多种基材粘结在一起,这些基材包括例如聚合物(例如聚碳酸酯、聚烯烃(例如聚丙烯、聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯和定向聚丙烯、聚烯烃和其他共聚单体的共聚物)、聚醚对苯二甲酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-甲基丙烯酸离聚物、乙烯-乙醇醇、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺(例如尼龙-6和尼龙-6,6)、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、纤维素、聚苯乙烯和环氧树脂)、聚合物复合材料(例如,聚合物与金属、纤维素、玻璃、聚合物以及它们的组合的复合材料)、金属(铝、铜、锌、铅、金、银、铂和镁,以及金属合金,诸如钢、锡、黄铜以及镁铝合金)、碳纤维复合材料、其他基于纤维的复合材料、石墨烯、填料、玻璃(例如,碱-铝硅酸盐钢化玻璃和硼硅酸盐玻璃)、石英、氮化硼、氮化镓、蓝宝石、硅、碳化物、陶瓷以及它们的组合。尤其可用的应用包括通过经固化的粘合剂组合物将聚碳酸酯基材粘结到聚丙烯基材。

[0076] 可湿固化热熔融粘合剂组合物适用于多种工业应用,这些工业应用包括例如粘附汽车的组件;密封汽车的组件;汽车工业(例如,汽车构造(例如,照明灯构造))、游艺车、窗构造、器具、过滤器、电子组件、木质材料、塑料材料、层压板、封边、型材包裹、包装和纺织品中的应用。

[0077] 粘合剂组合物可使用任何合适的施加方法施加,这些方法包括例如手动或自动细线分配、狭槽模涂、辊涂、凹版涂布、转移涂布、图案涂布、丝网印刷、喷涂、长丝涂布、通过挤出、气刀、拖刀、刷涂、浸渍、刮涂刀、照相凹版涂布、轮转凹版涂布以及它们的组合。可湿固化粘合剂组合物可呈连续或不连续的(例如,图案)形式,并且可作为小珠、涂层、层(例如,单层和多层)以及它们的组合施加。

[0078] 粘合剂组合物可在任何合适的温度(包括例如120℃至190℃、或甚至140℃至180℃)下施加。

[0079] 使用用于增强对基材表面的粘附性的任何合适的方法,任选地对施加可湿固化粘合剂组合物的基材的表面进行处理以增强粘附性,这些方法包括例如电晕处理、化学处理、火焰处理以及它们的组合。

[0080] 本发明现在将通过以下实施例加以描述。除非另外指明,否则实施例中所述的所有份数、比率、百分比和量均按重量计。

[0081] 实施例

[0082] 测试程序

[0083] 实施例中使用的测试程序包括以下程序。除非另外指明,否则所有比率和百分比均按重量计。除非另外指明,否则程序在室温(即,从20°C至25°C的环境温度)下进行。

[0084] 通过DSC测试方法的结晶度

[0085] 根据标题为“Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization by Differential Scanning calorimetry(通过差示扫描量热法测定熔化热和结晶度的标准测试方法)”的ASTM E-793-01使用以下条件在差示扫描量热(DSC)仪器上测定结晶转变时间和结晶峰温度。将待测试的组分以100°C/分钟(°C/min)的速率加热至高于其熔融温度的温度,然后以30°C/分钟的速率冷却。记下组分表现出放热结晶转变峰时所处的时刻和温度,分别以秒和摄氏度(°C)记录并且分别称为结晶峰时间和结晶峰温度。

[0086] 通过流变测试方法的结晶转变时间

[0087] 使用平行板流变学评估结晶转变开始的时间。将流变仪平行板环境温度控件设定为150°C。将熔融粘合剂组合物的样品施加到底部平行板,并且将流变仪编程为如下进行测试:

[0088] 首先将样品在150°C下调理200秒。然后,开始样品测试,同时将平行板环境温度设定为25°C,并且将振荡设置设定为0.1%应变和10.0弧度/秒角频率。程序运行最少15分钟,或者直到复模量无明显变化。记录结晶转变(如果存在的话)开始时所处的时刻,并且在本文中将其称为结晶转变时间。结晶转变是储能模量的正向变化速率的快速增加。

[0089] 通过流变测试方法的结晶转变温度

[0090] 使用平行板流变学评估结晶转变开始时所处的温度。将流变仪平行板环境温度控件设定为150°C。将熔融粘合剂组合物的样品施加到底部平行板,并且将流变仪编程为如下进行测试:

[0091] 首先将样品在150°C下调理200秒,并且将振荡设置设定为0.1%应变和10.0弧度/秒角频率。然后,开始样品测试,同时以3°C/min的速率冷却样品。程序运行最少15分钟,或者直到复模量无明显变化。记录储能模量大于损耗模量时所处的温度,这是交叉温度。记录结晶转变(如果存在的话)开始时所处的温度,并且在本文中将其称为结晶转变温度。结晶转变是储能模量的正向变化速率的快速增加。

[0092] 搭接剪切测试方法

[0093] 样品制备方法

[0094] 使用水和易漂净皂混合物冲洗多个1英寸×4英寸×0.125英寸(2.54cm×10.16cm×0.3175cm)聚碳酸酯和聚丙烯基材。然后使用微纤维布擦拭每个基材直到其干燥。然后在由基材制备样品之前,将基材放置在处于23°C和50%相对湿度的受控环境中,保持24小时。然后将聚丙烯基材等离子体表面处理到至少40达因/厘米(达因/cm)的表面能。

[0095] 将两个1.25英寸长×0.03英寸(3.175cm×0.0762cm)厚的垫片线材平行于聚丙烯基材的1英寸(2.54cm)尺寸放置在聚丙烯基材上。这些垫片线材确保每个搭接剪切都是0.03英寸(0.0762cm)厚。垫片线材足够长以允许在粘结完成之后去除。每个粘结件具有1英寸×1英寸×0.03英寸(2.54cm×2.54cm×0.0762cm)粘结尺寸。将少量待测试的粘合剂组合物放置在聚丙烯表面上的线材垫片的顶部。然后将聚碳酸酯基材与聚丙烯基材对准,以

确保粘结区域的宽度和长度为1英寸×1英寸(2.54cm×2.54cm)。向聚碳酸酯施加压力,保持不超过5秒,直到过量的粘合剂从粘结区域挤出。一旦粘合剂组合物已足够硬化以在不破坏尺寸的情况下处理样品,就从样品基材清除过量的粘合剂并且去除垫片线材。然后将样品放置在处于23℃和50%相对湿度的受控环境中。

[0096] 测试方法

[0097] 在达到指定的固化时间后,在诸如Instron机器等拉伸试验机上评估样品强度。以12.7mm/min的速率拉动样品。获得并记录样品的最大负载值和失效模式两者。

[0098] 五分钟搭接剪切测试方法

[0099] 根据上文提出的搭接剪切强度测试方法确定五分钟搭接剪切强度,不同之处在于在粘结完成之后立即启动定时器。在粘结完成之后五分钟时,测量样品的搭接剪切直到失效。记录最大负载和失效模式。测试总共三个样品,并记录平均最大负载和失效模式。如果基材断裂,则记录失效时的最大负载。

[0100] 高温搭接剪切测试方法

[0101] 如上文在搭接剪切测试方法中所述制备粘结样品之后,在107℃下测量高温搭接剪切强度,不同之处在于让样品在23℃和50%相对湿度下固化14天。然后将样品置于配备有已设定为107℃的受控环境室的INSTRON拉伸试验机中,并在107℃下调理30分钟。在搭接剪切模式下测试每个样品直到失效。记录最大负载和失效模式。测试总共三个样品,并记录平均最大负载和失效模式。如果基材断裂,则记录失效时的最大负载。

[0102] 3分钟测试方法下的静态负载

[0103] 用待测试的粘合剂组合物填充经等离子体处理的聚丙烯测试夹具的7mm×20mm×8mm通道。在用粘合剂组合物填充通道之后,立即将20mm×254mm×3mm聚碳酸酯块的20mm×3mm端放置在粘合剂组合物中,使得聚碳酸酯块竖立在通道中并且垂直于通道定位。粘结面积为322.58mm²。在将聚碳酸酯块插入到粘合剂组合物中之后,从聚碳酸酯块悬挂6.8千克(kg)砝码,保持3分钟。将失效时间记录为静态负载时间。如果失效时间大于测试期,则将其记录为通过。如果失效时间大于十分钟,则将粘合剂组合物的静态负载记录为在十分钟时通过。

[0104] 改良的静态负载测试方法

[0105] 制备测试样品,并且如上文在3分钟测试方法下的静态负载中所述实施测试方法,不同之处在于从聚碳酸酯块悬挂6.8kg砝码所处的时间点不同。对于一分钟测试方法,在已将粘合剂组合物施加到通道并已将聚碳酸酯块插入到粘合剂组合物中之后一分钟时,从聚碳酸酯块悬挂6.8kg砝码。对于两分钟测试方法,在已将粘合剂组合物施加到通道并已将聚碳酸酯块插入到粘合剂组合物中之后两分钟时,从聚碳酸酯块悬挂6.8kg砝码。

[0106] 回流测试方法

[0107] 用待测试的粘合剂组合物填充经等离子体处理的聚丙烯测试夹具的7mm×20mm×8mm通道。在用粘合剂组合物填充通道之后,立即将20mm×254mm×3mm聚碳酸酯块的20mm×3mm端放置在粘合剂组合物中,使得聚碳酸酯块竖立在通道中并且垂直于通道定位。粘结面积为322.58mm²。使粘合剂组合物在室温下固化以下时间段:15分钟、30分钟、60分钟、4小时(h)、24小时和48小时。在固化时间之后,将测试样品竖直悬挂在测试室中并使其在120℃下停留4小时。然后小心地将测试样品从环境室取出,并且在取出10分钟内评估粘合剂。然后

将测试样品放回环境室中再保持20小时,总停留时间为24小时。通过用肉眼目视检查,在每个固化时间评估样品。如果粘合剂在初始粘结区域之外不可见,则认为粘合剂不表现出回流。如果粘合剂在初始粘结区域之外可见,则认为粘合剂已经回流。

[0108] 粘度测试方法

[0109] 使用Brookfield Thermosel粘度计使用27号主轴,以10转/分钟在处于163℃温度的熔融样品上测量粘度。

[0110] 粘度测试方法中的平均变化%

[0111] 通过根据粘度测试方法测量组合在温度(T)下在8小时(t)的时间段内的粘度来确定平均每小时粘度变化%。将粘度计中30分钟后的初始粘度读数记录为Vi,并且将测试8小时的时间段后的粘度读数记录为Vt。根据下式计算平均粘度变化百分比:

[0112] 粘度变化% = $[(V_t - V_i) / V_i] * 100 / 8$ 。

[0113] 雾化测试方法

[0114] 根据2007年6月1日标题为“经橡胶或塑料涂覆的织物—确定汽车内部装饰材料的雾化特征”的第2版ISO6452确定和测试雾化。该测试在完全固化或交联的粘合剂上完成。将结果报告为透射率%。

[0115] 实施例1-4

[0116] 如下制备可湿固化热熔融粘合剂组合,并且每种组分的量如表1所示。DYNACOLL 7490乙二醇/十四烷二酸结晶聚酯多元醇具有约3500g/mol的Mn和90℃的熔点(如制造商所报告的),将TERATHANE PTMEG 2000聚四亚甲基醚二醇和颜料混合并加热至120℃直到呈液态。然后将混合物在真空下保持约一小时以使混合物干燥。然后在氮封下将二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯添加到混合物中,随后抽真空。使反应在120℃下进行1小时以形成聚氨酯预聚物。测量游离异氰酸酯(NCO),经确定为至少2%。

[0117] 将增粘剂、中值粒度为0.5μm且BET表面积为24g/m²的高岭土粘土和LEVAMELT 456 乙烯-乙酸乙烯酯加热至175℃,直到组分呈液态。将混合物在175℃和真空下混合1小时。然后将混合物的温度增加至185℃至190℃。然后添加HYTREL 3078聚酯/聚醚共聚物,并施加真空,保持一小时。一小时后,将PEARLBOND ECO 590热塑性聚氨酯添加到混合物中,并且使温度降低至175℃。将混合物在真空下保持15-30分钟,或直到混合物完全均匀。然后,添加聚氨酯预聚物和DMDEE 4,4'-(氧基二-2,1-乙烷二基)双-吗啉,并且使温度降低至165℃。在真空下继续混合30分钟或直到获得均匀的组合物。每种组分的量如表1所示。

[0118] 对照例C1

[0119] 根据上文在实施例1-4中所公开的方法制备可湿固化热熔融粘合剂组合,不同之处在于使用PIOTHANE 3500HD,而不是DYNACOLL 7490,并且组分的量如下表1所示。如通过DSC测试方法的结晶度所测量的,PIOTHANE 3500HD具有76.80秒的结晶峰时间、52.6℃的结晶峰温度和0.58℃/s的结晶速率。

[0120] 实施例5

[0121] 根据上文在实施例1-4中所公开的方法制备可湿固化热熔融粘合剂组合,不同之处在于不将PEARLBOND ECO 590添加到组合物中,并且组分的量如下表1所示。

[0122] 根据粘度、平均粘度变化%、5分钟搭接剪切、高温搭接剪切、流变学结晶转变时间、流变学结晶转变温度和雾化(透射率%)测试方法中的一者或多者,测试实施例1-5和对

照1的可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物。结果报告在表1中。

[0123] 表1

[0124]	1	2	3	4	C1	5
HIKOTACK P-110S增粘树脂	37.47	35.24	22.60	23.60	37.47	24.00
HYTREL 3078热塑性弹性体	10.71	8.79	10.57	8.57	10.70	8.78
LEVAMELT 456乙烯-乙酸乙烯酯	4.89	4.46	4.89	4.89	4.89	5.01
DYNACOLL 7490聚酯多元醇	14.98	14.98	14.98	14.98	0.00	15.72
PIOTHANE 3500 HD	0.00	0.00	0.00	0.00	14.98	0.00
TERATHANE PTMEG 2000聚醚多元醇	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	9.18
颜料	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.95
二异氰酸酯	8.13	8.13	8.13	8.13	8.13	8.53
催化剂	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19
PEARLBOND ECO 590热塑性聚氨酯	4.00	4.00	4.00	3.00	4.00	0.00
高岭土粘土	10.00	14.57	10.00	12.00	10.00	12.30
KRISTALEX 5140增稠树脂	0.00	0.00	15.00	15.00	0.00	15.34
粘度(厘泊)	18530	16250	24190	18230	20350	12,000
粘度变化%	-4	-5	-3	-3	-2	0.8
5分钟搭接强度(N)	598	ND	ND	988	428	886
高温搭接剪切强度(N)	684	ND	ND	644.8	682	638
结晶转变时间(秒)	241.8	ND	216.0	208.8	750	300
结晶转变温度(°C)	47.03	ND	53.25	49.01	ND	ND
透射率%	92.8	89.6	98.3	98.7	ND	ND

[0125] ND=未测定

[0126] 实施例1、3、4和对照例C1的结晶转变温度的曲线示于图1中,其中带圆圈的实线和虚线分别反映了实施例1的储能模量和损耗模量,带三角形的实线和虚线分别反映了实施例3的储能模量和损耗模量,带十字的实线和虚线分别反映了实施例4的储能模量和损耗模量,并且带正方形的实线和虚线分别反映了对照例C1的储能模量和损耗模量。x轴是以摄氏度为单位的温度,y轴是以千帕(kPa)为单位的储能模量和以kPa为单位的损耗模量。

[0127] 实施例1、3、4和对照例C1的结晶转变时间的曲线示于图2中,其中带圆圈的实线和虚线分别反映了实施例1的储能模量和温度,带三角形的实线和虚线分别反映了实施例3的储能模量和温度,带十字的实线和虚线分别反映了实施例4的储能模量和温度,并且带正方形的实线和虚线分别反映了对照例C1的储能模量和温度。x轴是以分钟为单位的时间,左侧y轴是以kPa为单位的储能模量,右侧y轴是以摄氏度为单位的温度。

[0128] 1.一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物包括结晶聚酯多元醇、聚醚多元醇和二异氰酸酯的反应产物,该结晶聚酯多元醇具有至少55°C的结晶峰温度;粘土;聚酯/聚醚热塑性弹性体;第一热塑性聚合物,该第一热塑性聚合物选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、(烷基)丙烯酸酯共聚物以及它们的组合;和第一增粘剂。

[0129] 2.一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含异氰

酸酯封端的聚氨酯预聚物,该异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物包括结晶聚酯多元醇、聚醚多元醇和二异氰酸酯的反应产物,该结晶聚酯多元醇具有至少55℃的结晶峰温度;粘土;聚酯/聚醚热塑性弹性体;第一热塑性聚合物,该第一热塑性聚合物选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、(烷基)丙烯酸酯共聚物以及它们的组合;第一增粘剂;和第二热塑性聚合物,该第二热塑性聚合物选自热塑性聚氨酯、热塑性聚己内酯以及它们的组合。

[0130] 3. 根据段落1和2中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含25重量%至45重量%的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物和5重量%至30重量%的粘土。

[0131] 4. 根据段落1-3中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有5:1至2:1的NCO:OH比率。

[0132] 5. 根据段落1-3中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有4:1至3:1的NCO:OH比率。

[0133] 6. 根据段落1-5中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含10重量%至20重量%的粘土。

[0134] 7. 根据段落1-6中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物包含5重量%至35重量%的增粘剂。

[0135] 8. 根据段落1-7中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,该可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含第二增粘剂,该第二增粘剂包括 α -甲基苯乙烯增粘剂。

[0136] 9. 根据段落1-8中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中结晶聚酯多元醇表现出至少60℃的结晶峰温度。

[0137] 10. 根据段落1-9中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中结晶聚酯多元醇表现出至少80℃的熔点。

[0138] 11. 根据段落1-10中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中结晶聚酯多元醇衍生自具有至少2个碳原子的二醇和具有12至20个碳原子的二酸。

[0139] 12. 根据段落1-11中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中结晶聚酯多元醇衍生自乙二醇和选自十四烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合的二酸。

[0140] 13. 根据段落2-12中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中第二热塑性聚合物表现出至少80℃的熔融温度。

[0141] 14. 根据段落1-13中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中组合物表现出至少100牛顿、至少500牛顿或至少600牛顿的五分钟搭接剪切强度。

[0142] 15. 根据段落1-14中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中组合物表现出至少450牛顿、至少500牛顿或至少640牛顿的高温搭接剪切强度。

[0143] 16. 根据段落1-15中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中组合物在从熔融冷却时表现出不大于215秒的结晶转变时间。

[0144] 17. 根据段落1-16中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中组合物在从熔融冷却时表现出至少45℃的结晶转变温度。

[0145] 18. 根据段落1-17中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中当根据雾化测试方法测试时,组合物表现出至少90%的透射率。

[0146] 19. 根据段落1-17中任一段所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中当根据雾

化测试方法测试时,组合物表现出100%的透射率。

[0147] 20.一种制品,该制品包括第一基材、第二基材和经固化的根据段落1-19中任一段所述的粘合剂组合物,第一基材通过经固化的粘合剂组合物粘结至第二基材。

[0148] 21.根据段落24所述的制品,其中第一基材包括聚碳酸酯,并且第二基材包括聚丙烯。

[0149] 22.一种照明灯,该照明灯包括聚碳酸酯基材、聚丙烯基材和经固化的根据段落1-19中任一段所述的粘合剂组合物,聚碳酸酯基材通过经固化的粘合剂组合物粘结到聚丙烯基材。

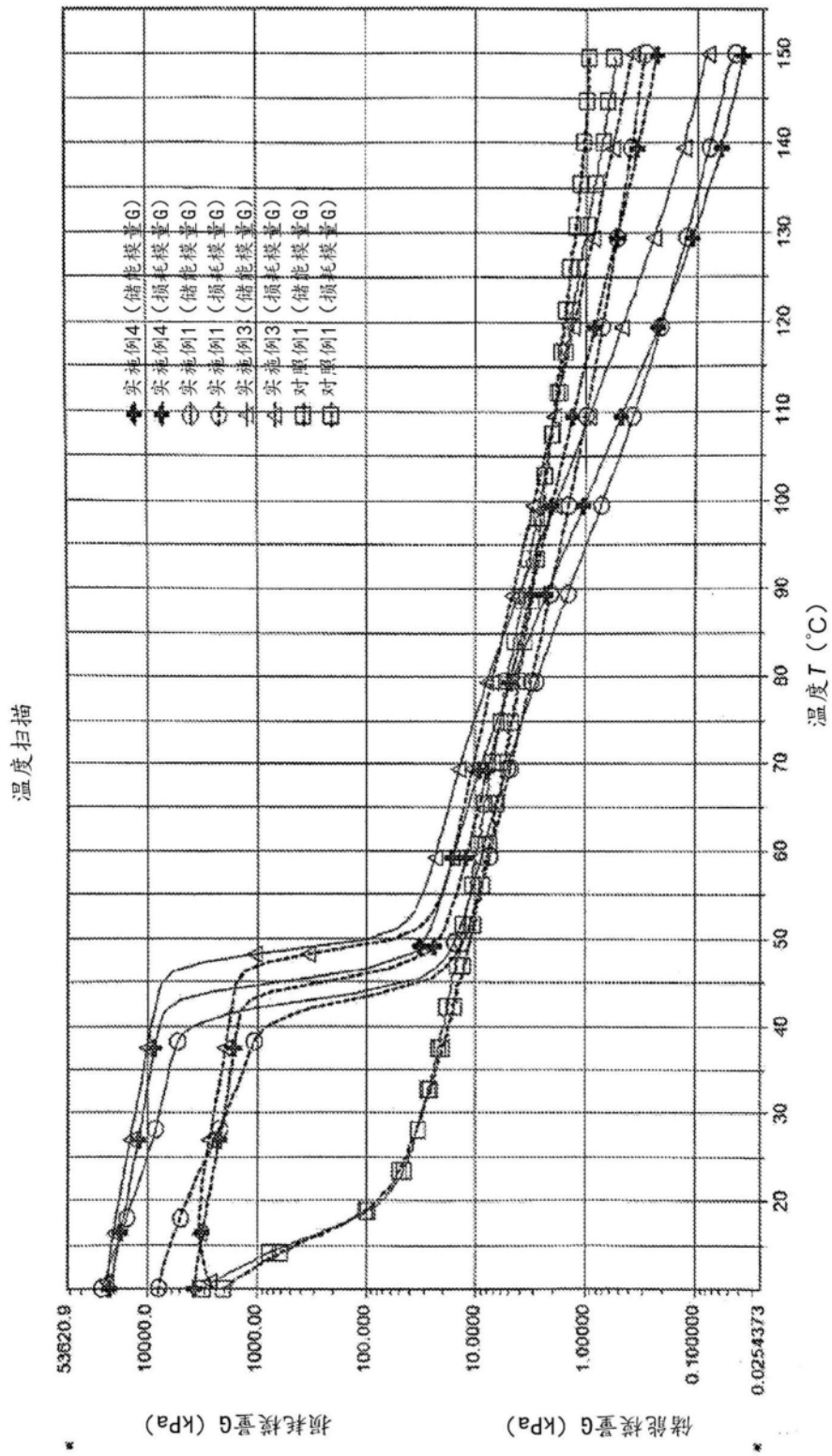


图1

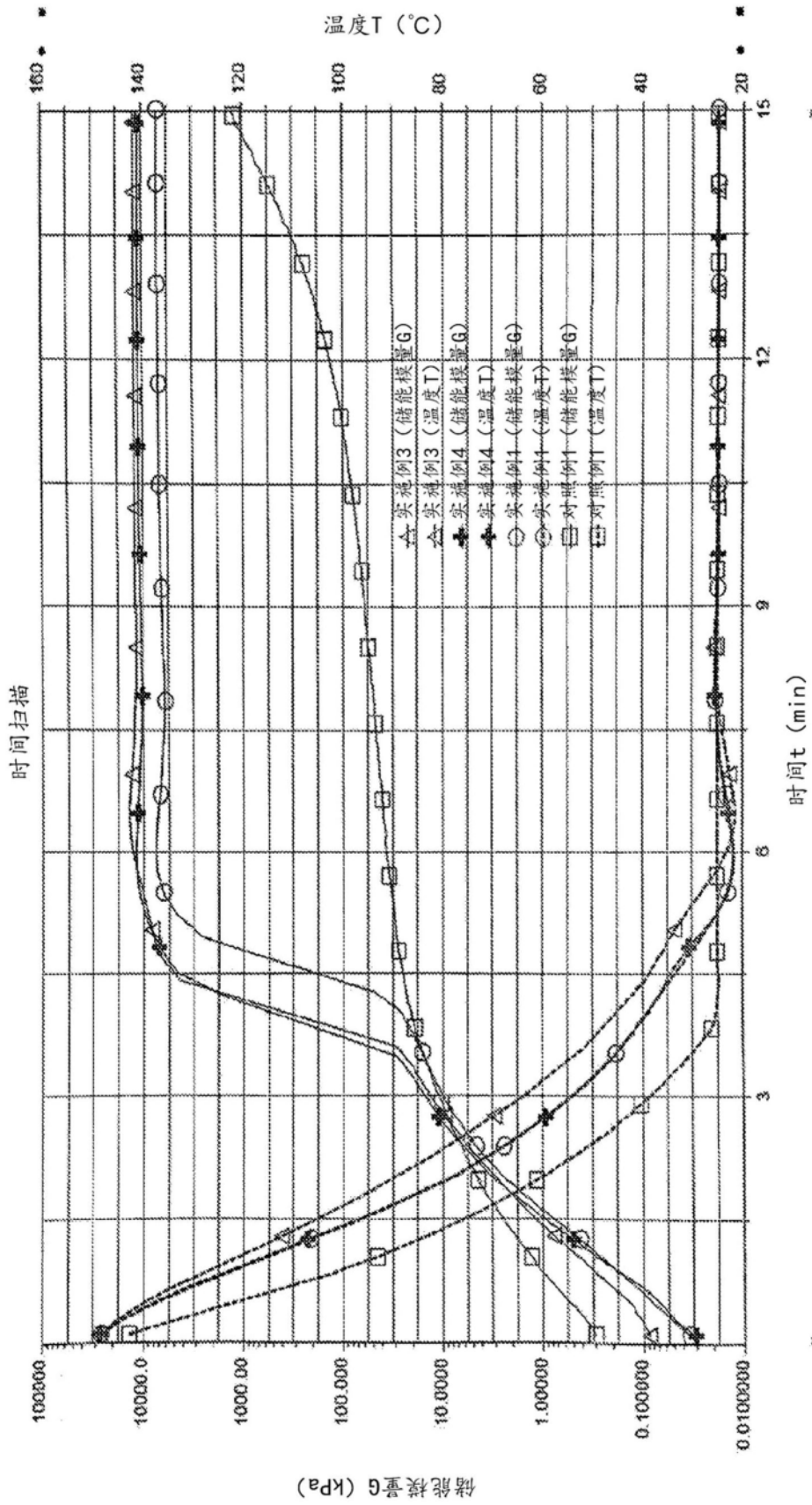


图2