

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99102490.7

[51] Int. Cl.

C08G 18/06 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年2月15日

[11] 授权公告号 CN 1241964C

[22] 申请日 1999.3.4 [21] 申请号 99102490.7

[71] 专利权人 日本聚氨酯工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 森川幸弘 笹原俊昭 小西伸

审查员 周笑羽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂、包括该固化剂的层压粘合剂和其用途

[57] 摘要

一种用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，它包括含亲水极性基团的多异氰酸酯；一种具有极好耐热性、耐久性和与聚烯烃薄膜的粘合性的层压粘合剂，该粘合剂包括上述含亲水极性基团的多异氰酸酯和含活泼氢的化合物；和含上述多异氰酸酯固化剂和含活泼氢的化合物的粘合剂在薄膜层压中的用途。

1. 一种用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，它包括含亲水极性基团的多异氰酸酯。
2. 根据权利要求1的用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，其中含亲水极性基团的多异氰酸酯为通过有机多异氰酸酯与具有至少一个含活泼氢的基团的含亲水极性基团的化合物反应获得的多异氰酸酯。
3. 根据权利要求1的用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，其中含亲水极性基团的多异氰酸酯为通过衍生自亚己基二异氰酸酯的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯或衍生自亚己基二异氰酸酯的具有异氰脲酸酯键和脲基二酮键的多异氰酸酯与具有至少一个含活泼氢的基团的含亲水极性基团的化合物反应获得的多异氰酸酯。
4. 根据权利要求1的用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，其中含亲水极性基团的多异氰酸酯为通过有机多异氰酸酯与具有至少一个含活泼氢基团的含非离子极性基团的化合物反应获得的多异氰酸酯。
5. 根据权利要求1的用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，其中含亲水极性基团的多异氰酸酯为通过衍生自亚己基二异氰酸酯的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯或衍生自亚己基二异氰酸酯的具有异氰脲酸酯键和脲基二酮键的多异氰酸酯与具有至少一个含活泼氢基团的含非离子极性基团的化合物反应获得的多异氰酸酯。
6. 根据权利要求1的用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，其中含亲水极性基团的多异氰酸酯为通过有机多异氰酸酯与聚氧亚烷基醚一元醇、聚氧亚烷基醚多醇或聚氧亚烷基脂肪酸酯一元醇反应获得的多异氰酸酯，上述这些醇各自含至少50 mol%的环氧乙烷单元。
7. 根据权利要求1的用于非水层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，其中含亲水极性基团的多异氰酸酯为通过衍生自亚己基二异氰酸酯的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯或衍生自亚己基二异氰酸酯的具有异氰脲酸酯键和脲基二酮键的多异氰酸酯与聚氧亚烷基醚一元醇、聚氧亚烷基醚多醇或聚氧亚烷基脂肪酸酯一元醇反应获得的多异氰酸酯，上述这些醇各自含至

少 50 mol% 的环氧乙烷单元。

8. 一种非水层压粘合剂, 其中含权利要求 1 的多异氰酸酯固化剂和聚氨酯树脂。

9. 根据权利要求 8 的非水层压粘合剂, 其中所述聚氨酯树脂为具有数均分子量 800 至 100,000 的聚氨酯树脂。

10. 根据权利要求 8 的非水层压粘合剂, 其中所述聚氨酯树脂与多异氰酸酯固化剂(按固含量计)的掺混比为每 100 重量份所述聚氨酯树脂 1 至 200 重量份多异氰酸酯固化剂。

11. 含有权利要求 1 的多异氰酸酯固化剂和聚氨酯树脂的非水粘合剂在薄膜层压中的用途。

12. 根据权利要求 11 的非水粘合剂在薄膜层压中的用途, 其中所述聚氨酯树脂为具有数均分子量 800 至 100,000 的聚氨酯树脂。

13. 根据权利要求 11 的非水粘合剂在薄膜层压中的用途, 其中所述聚氨酯树脂与多异氰酸酯固化剂(按固含量计)的掺混比为每 100 重量份所述聚氨酯树脂 1 至 200 重量份多异氰酸酯固化剂。

用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂、
包括该固化剂的层压粘合剂和其用途

本发明涉及用于层压粘合剂的含亲水极性基团的多异氰酸酯固化剂，包括该固化剂的层压粘合剂，和该粘合剂在薄膜层压中的用途。

最近，在包装方法中，已不断开发出复合软质包装，原因在于这种包括具有高包装强度、对商品的保护性能、包装期间的可加工性、包装的宣传效果、通过提供大量的低成本薄膜降低包装费用等。

对于用于该复合软质包装的薄膜层压中的粘合剂，目前大量的是由含活性氢基团如羟基或类似基团的树脂（主组分）和多异氰酸酯（固化剂）组成的双组分固化型聚氨酯粘合剂，原因在于这种粘合剂具有极好的粘合性能、耐久性和耐热性能并可涂于各种薄膜上。

例如，JP-A-5-112,766公开了一种包括聚氨酯树脂和多异氰酸酯固化剂的粘合剂，其中聚氨酯树脂具有引入其中的亲水极性基团。此外，JP-A-7-48,429公开了一种多异氰酸酯固化剂，其中在多异氰酸酯中已引入亲水极性基团。

然而，对于JP-A-5-112,766中描述的多异氰酸酯固化剂，使用除聚氨酯树脂以外的其它树脂作为主组分导致与金属箔、金属化薄膜或聚烯烃薄膜的不足粘合性。此外，在JP-A-7-48,429中，提及含水粘合剂；然而，含水粘合剂需要将水蒸发掉，因此需要很多能量。

本发明的一个目的是提供一种用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂，该粘合剂具有极好耐热性、耐久性和与金属薄膜和聚烯烃膜的粘合性。

本发明的另一目的是提供一种具有极好耐热性、耐久性和与金属薄膜和聚烯烃薄膜的粘合性的层压粘合剂，该粘合剂包括上述固化剂。

本发明的再一目的是提供上述粘合剂在薄膜层压中的用途。

本发明的其它目的和优点从下面的描述中显而易见。

本发明如下:

- (1) 一种用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂, 它包括含亲水极性基团的多异氰酸酯,
- (2) 一种层压粘合剂, 它包括在上面(1)中提及的多异氰酸酯固化剂和含活泼氢的化合物, 和
- (3) 包括上述(1)的多异氰酸酯固化剂和含活泼氢的化合物的粘合剂在薄膜层压中的用途。

本发明用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂包括含亲水极性基团的多异氰酸酯。

这种含亲水极性基团的多异氰酸酯可容易通过有机多异氰酸酯与具有至少一个含活泼氢的基团的含亲水极性基团的化合物反应获得。

有机多异氰酸酯包括已知的有机多异氰酸酯和其改性产品。

其具体例子包括(例如)芳族二异氰酸酯, 如 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二甲苯-1,4-二异氰酸酯、二甲苯-1,3-二异氰酸酯、二甲苯-1,2-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、2-硝基-联苯-4,4'-二异氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯等; 脂族二异氰酸酯如亚丁基二异氰酸酯、亚己基二异氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等; 脂环二异氰酸酯如异佛而酮二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等; 其加合物; 衍生自上述二异氰酸酯的含缩二脲键的多异氰酸酯、衍生自上述二异氰酸酯的含碳二酰亚胺键的多异氰酸酯、衍生自上述二异氰酸酯的含脲亚胺(uretonimine)键的多异氰酸酯、衍生自上述二异氰酸酯的含脲基二酮键的多异氰酸酯和衍生自上述二异氰酸酯的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯; 和其聚合物。上述二异氰酸酯和衍生自二异氰酸酯的多异氰酸酯可单独使用或以其两种或多种的混合物使用。

其中，衍生自亚己基二异氰酸酯的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯和衍生自亚己基二异氰酸酯的具有异氰脲酸酯键和脲基二酮键的多异氰酸酯是优选的，因为它们具有极好的耐久性、耐热性等。

对于具有含活泼氢基团的含亲水极性基团的化合物中的亲水极性基团，可提及非离子极性基团、阴离子极性基团、阳离子极性基团和两性离子极性基团。在本发明中，它们可单独使用，或并用不同类型的亲水极性基团。考虑到获得的用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂的稳定性，非离子极性基团作为本发明多异氰酸酯固化剂的亲水极性基团是优选的。

对于具有含活泼氢的基团的含非离子极性基团的化合物，可提及聚氧亚烷基醚一元醇，聚氧亚烷基醚多元醇、聚氧亚烷基脂肪酸酯一元醇等，其中环氧乙烷单元的比例为至少 50 mol %，重复单元数优选为 3 至 90，更优选 5 至 50。在本发明中，优选聚氧亚烷基醚一元醇和聚氧亚烷基醚多元醇，更优选聚氧亚烷基醚一元醇。

对于生产上述聚氧亚烷基醚一元醇中的引发剂，可提及甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、环己醇、苯酚等。对于生产上述聚氧亚烷基醚多元醇中的引发剂，可提及乙二醇、丙二醇、苯胺、三羟甲基丙烷、甘油等。其中具有不多于 5 个碳原子的化合物如甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇等是优选的，因为与金属的粘性好，具有不多于 5 个碳原子的一元醇如甲醇、乙醇等是更优选的。

此外，对于生产上述聚氧亚烷基脂肪酸酯一元醇中所用的脂肪酸，可提及乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸、己酸、甘醇酸、乳酸、甲氧基乙酸等。其中，具有不多于 5 个碳原子的脂肪酸如乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸等是优选的，因为与金属的粘性好。

具有含活泼氢的基团的含阴离子极性基团的化合物的合适例子包括由具有至少一个含活泼氢的基团的有机酸和中和试剂构成的那些化合物。对于上述有机酸，可提及具有羧基、磺酸基、磷酸基、膦酸基、亚膦酸基、硫代磺酸基等的那些化合物，这些基团可按其本身（独立地）引入，或作为整合剂缔合。

具有至少一个含活泼氢基团的有机酸的具体例子包括羟基脂肪酸如 α -

羟基丙酸、羟基丁二酸、二羟基丁二酸、 ϵ -羟基-丙烷-1,2,3-三羧酸、羟基乙酸、 α -羟基丁酸、羟基硬脂酸、蓖麻油酸、蓖麻反油酸、蓖麻硬脂酸、水杨酸、扁桃酸等，和不饱和脂肪酸的羟基化产品如油酸、亚油酸等，二胺类氨基酸如谷酰胺、天冬酰胺、赖氨酸、二氨基丙酸、鸟氨酸、二氨基苯甲酸等；单胺型氨基酸如甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、牛磺酸、氨基己酸、氨基苯甲酸、氨基间苯二甲酸等；氨基磺酸如氨基磺酸、二氨基苯磺酸等；含羧基的多醇如 2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸等；螯合剂型化合物如亚氨基二乙酸与缩水甘油的加合物；通过使用磺基间苯二甲酸 5-钠或磺基间苯二甲酸 5-钾获得的聚酯多醇；使用水或含羧基的醇作为引发剂获得的聚己内酯；和具有含活泼氢的基团的聚酯或具有含活泼氢的聚碳酸酯与含羧基的醇的酯交换产品。

此外，可使用通过长链多醇和上述低分子量多醇或低分子量多胺与多羧酸酐反应获得的含羧基的半酯混合物和含羧基的半酰胺的混合物。特别是，当将多醇加入酸酐如 1,2,4,5-苯四酸酐或其类似物中时，形成两个羧基。这样可将阴离子极性基团引入聚酯多醇的分子链。对于其它阴离子极性基团，可提及磷酸等。此外，上述长链多醇具体包括上述聚酯多醇、聚醚多醇、聚碳酸酯多醇、聚烯烃多醇等。

对于中和试剂，可提及氨；有机胺如乙胺、三甲胺、三乙胺、三异丙胺、三丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、单乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、吗啉、N-甲基吗啉、2-氨基-2-乙基-1-丙醇等；碱金属如锂、钾、钠等；无机碱如氢氧化钠和氢氧化钾等。为提高干燥后的耐天候性和耐水性，容易通过加热解离且挥发性高的氨、三甲胺和三乙胺是优选的。

各有机酸和中和试剂可单独使用或以其两种或多种的掺混物使用。

具有含活泼氢的基团的含阳离子极性基团的化合物的合适例子为那些由具有至少一个含活泼氢的基团的叔胺和中和试剂（由无机酸或有机酸组成）或季铵化试剂组成的化合物。

对于具有至少一个含活泼氢的基团的叔胺，可提及 N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丙基乙醇胺、N,N-二苯基乙醇胺、N-

甲基-N-乙基乙醇胺、N-甲基-N-苯基乙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、N-甲基-N-乙基丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-苯基二丙醇胺、N-羟乙基-N-羟苯基甲胺、N,N'-二羟乙基哌嗪、三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、N-甲基-双(2-氨基丙基)胺等。此外,可以使用烯化氧与氨、伯胺如甲胺或仲胺如二甲胺的加成产品。

对于无机和有机酸,可提及盐酸、乙酸、乳酸、氰基乙酸、磷酸、硫酸等。对于季铵化试剂,可提及硫酸二甲酯、苄基氯、溴乙酰胺、氯乙酰胺;烷基卤化物如乙基溴、丙基溴、丁基溴等。

对于其它含极性基团的化合物,可提及伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐、吡啶鎓盐等。

对于具有含活泼氢基团的含两性离子极性基团的化合物,可提及通过含叔氨基的多醇与磺内酯(该化合物具有两性离子极性基团如磺基甜菜碱或其类似物)反应生产的化合物。

对于含阴离子或阳离子极性基团的化合物,可在有机多异氰酸酯与具有含活泼氢基团的有机酸和/或叔胺反应之后加入中和试剂和季铵化试剂并使其反应,或者可在具有含活泼氢基团的有机酸和/或叔胺与中和试剂或季铵化试剂反应之后,将获得的反应产品与有机多异氰酸酯反应。在与有机多异氰酸酯反应之前优选将含磺酸基团的化合物中和。

引入本发明用于层压粘合剂中的多异氰酸酯固化剂中的亲水极性基团的量如下:

当引入非离子极性基团时,环氧乙烷单元在多异氰酸酯固化剂中的含量优选为 0.1 至 40 wt %, 特别优选 0.5 至 30 wt % (按固含量计)。

当引入阴离子或阳离子极性基团时,极性基团的量优选为 0.1 至 3.0 mmol/g, 特别优选 0.15 至 2.9 mmol/g。

当引入的亲水极性基团的量低于下限时,与金属的粘合性趋于变不足。另一方面,当用量超过上限时,粘合剂的耐久性、特别是耐水性趋于变不足。

若必要,本发明用于层压粘合剂的固化剂可为与具有含活泼氢的基团

的含疏水基团的化合物作为另一反应物的反应产品。该具有含活泼氢基团的含疏水基团的化合物包括低分子量一元醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、苜醇、环己醇、亚烷基二醇单烷基醚等；低分子量伯一元胺如乙胺、丁胺、苯胺等；低分子量仲一元胺如二乙胺、二丁胺、甲基苯胺；具有含活泼氢基团的聚酯；具有含活泼氢基团的聚醚，其中环氧乙烷单元的比例低于 50 mol %；具有含活泼氢的基团的聚碳酸酯；具有含活泼氢基团的聚烯烃；具有至少 6 个碳原子的羟基-高级脂肪酸；羟基高级脂肪酸的脂；等。

有机多异氰酸酯与具有含活泼氢基团的化合物的反应温度优选为 10 至 120 °C，更优选 30 至 100 °C。此外，与非必要的具有含活泼氢基团的含疏水基团的化合物的反应可与引入亲水性基团同时或在不同的时间进行。此时，若必要，可加入氨基甲酸酯化催化剂如二月桂酸二丁基锡或三亚乙基二胺。

如此获得的用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂的异氰酸酯基团含量优选为 5 至 50 wt %，特别优选 10 至 40 wt %。

本发明用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂的平均 NCO 官能度优选为 2.0 至 5.0，特别优选 2.0 至 4.0。当平均 NCO 官能度低于 2.0 时，交联密度变小，因此粘结强度趋于变得不足。此外，当平均 NCO 官能度低于 5.0 时，固化产品的交联密度变得不合适地大，粘结层的柔韧性趋于变得不足。

与用于本发明层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂组合作为主组分的含活泼氢的化合物在分子中具有至少一个含活泼氢的基团，优选为具有数均分子量 500 至 100,000，特别优选 1,000 至 80,000 的含活泼氢的高分子量化合物。作为其例子，可提及例如聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、香豆冉酮树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、松香树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、纤维素类树脂如纤维素或其类似物；天然树脂如淀粉、皮胶或其类似物；聚乙烯醇；它们的衍生物；各树脂在分子中具有至少一个含活泼氢的基团。在这些树脂中，考虑到与基材的粘合性、耐久性等，聚氨酯树脂是优选的。

除了具有氨基甲酸酯键的聚氨酯树脂外，该聚氨酯树脂包括具有氨基甲酸酯键和脲键的聚氨酯脲树脂。

在聚氨酯树脂的分子中，含至少一个，优选至少两个含活泼氢的基团如羟基等。将该聚氨酯树脂与用于层压粘合剂的含亲水极性基团的多异氰酸酯固化剂结合用作双组分固化型层压粘合剂。

聚氨酯树脂通过具有含活泼氢基团的化合物与有机多异氰酸酯之间的已知反应获得。

将具有含活泼氢基团的化合物称为长链多醇和/或扩链剂。在本发明聚氨酯树脂中，优选含 50 至 90 wt % 的长链多醇。

对于长链多醇，可提及聚酯多醇、聚碳酸酯多醇、聚醚多醇、聚烯烃多醇、植物油类多醇、它们的共多醇等。这些长链多醇可单独使用或以其两种或多种的混合物形式使用。长链多醇优选具有数均分子量 500 至 10,000。在本发明中，考虑到粘结性、耐久性等，聚酯多醇是优选的。

对于上述聚酯多醇，可提及通过至少一种选自多羧酸如丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、萘二酸、偏苯三酸等、它们的酯、和它们的酸酐等中的物质，与至少一种选自低分子量多醇如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊基二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、1,4-环己二甲醇、双酚 A 的环氧乙烷或环氧丙烷加合物、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等，低分子量多胺如己二胺、二甲苯二胺、异佛尔酮二胺等；低分子量氨基醇如单乙醇胺、二乙醇胺等中的物质进行脱水缩合反应获得的聚酯多醇或聚酯酰胺多醇。此外，在本发明中，术语“低分子量多醇”、“低分子量多胺”和“低分子量氨基醇”中的“低分子量”是指数均分子量低于 500。

此外，还可提及通过环酯(内酯)单体如 ϵ -己内酯、 γ -戊内酯或其类似物用上述低分子量多醇作为起始物进行开环聚合获得的内酯型聚酯多醇。

对于聚碳酸酯多醇，可提及通过将上述低分子量多醇和碳酸二亚乙基酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯或其类似物进行脱醇反应、脱

苯酚反应等获得的那些。

对于聚醚多醇，可提及通过环氧乙烷、环氧丙烷、和四氢呋喃等开环聚合获得的聚乙二醇、聚丙二醇、聚亚丁基醚二醇等；通过它们共聚合获得的聚醚多醇；通过使用上述聚酯多醇或聚碳酸酯多醇作为起始物获得的聚酯醚多醇；等等。

对于聚烯烃多醇，可提及（例如）含羟基的聚丁二烯、含羟基的聚丁二烯的氢化产品、含羟基的聚异戊二烯、含羟基聚异戊二烯的氢化产品、含羟基氯化聚丙烯、含羟基氯化聚乙烯等等。

对于植物油类多醇，可提及蓖麻油类多醇、丝纤蛋白等。

此外，作为长链多醇，除了二元酸类多醇和氢化二元酸类多醇外，还可合适地使用树脂，例如聚酯树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、香豆冉酮树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、松香树脂、环氧树脂、酚醛树脂、纤维素类树脂如纤维素或其类似物；天然树脂如淀粉、皮胶或其类似物；聚乙烯醇；它们的衍生物；只要它们具有至少两个含活泼氢的基团即可。它们的数均分子量优选为 500 至 10,000。

扩链剂为在分子中具有至少两个含活泼氢的基团的低分子量化合物，可提及上述的低分子量多醇、低分子量多胺、低分子量氨基醇等。它们可单独使用或以其两种或多种的混合物使用。

对于有机多异氰酸酯，可提及在生产上述用于层压粘合剂的固化剂中使用的有机二异氰酸酯，它们的改性产品等。

在合成上述聚氨酯树脂中，有机多异氰酸酯与具有含活泼氢的基团的化合物之间的异氰酸酯基团/含活泼氢基团比例(摩尔比)优选为 0.6/1 至 1/0.6。在合成聚氨酯树脂中，重要的是根据有机多异氰酸酯的平均 NCO 官能度合适选取具有含活泼氢基团的化合物的含活泼氢基团的平均官能度确定不造成胶凝的条件，并将必要的起始物质掺混以满足上述条件。掺混比可按照 J.P. Flory, Khun 提出的胶凝理论进行理论计算；然而，聚氨酯树脂实际上可通过具有含活泼氢基团的上述化合物与有机多异氰酸酯，在考虑上述两种化合物的各分子中所含的反应基团的反应比的掺混比下反应，无胶凝生产。

合成的聚氨酯树脂含活泼氢基团或异氰酸酯基团，其数均分子量优选为 800 至 100,000，特别优选 1,000 至 80,000。当数均分子量太大时，树脂粘度变高加工性变差。此外，当数均分子量太低时，粘结强度变差。

在生产聚氨酯树脂中，可采用迄今已知的方法，即溶液聚合方法：将起始物质溶于有机溶剂中并使所得溶液反应；无溶剂反应方法：将起始物质在不存在溶剂下充分混合，然后进行反应，以及其它类似方法。

此外，聚氨酯树脂可通过其它已知方法合成，这些方法的例子是一步法：将具有含活泼氢的基团的化合物和有机多异氰酸酯进行一步反应；预聚物方法：首先通过具有含活泼氢的基团的化合物与有机二异氰酸酯在异氰酸酯基团过量的状态反应合成异氰酸酯基团封端的预聚物，然后将该预聚物与具有含活泼氢基团的化合物反应；以及其它方法。

在一步法中，异氰酸酯基团/含活泼氢基团的比例优选为 0.5 至 2.0，特别优选 0.8 至 1.5。当比例低于 0.5 时，聚氨酯树脂的分子量变得太小，耐久性不足。当比例高于 2.0 时，在合成树脂中，存在大量未参加反应的异氰酸酯。

在预聚物方法中，在合成预聚物中异氰酸酯基团/含活泼氢基团的比例优选为 1.1 : 5.0，特别优选 1.5 至 4.0。当该比例低于 1.1 时，预聚物的分子量太大，因此难以对该预聚物进行后面的反应。当比例超过 5.0，粘合性变差。

对于在合成异氰酸酯基团封端的预聚物后要反应的具有含活泼氢的基团的化合物，可提及上述多醇、多胺、氨基醇等。此外，若必要可部分使用末端封闭剂，如一元胺，例如乙胺、二乙胺、苯胺或其类似物；一元醇如甲醇、乙醇或其类似物；等等。

在合成异氰酸酯基团封端的预聚物和聚氨酯树脂中，可使用在生产聚氨酯树脂中常用的那些添加剂，如催化剂、稳定剂等。对于此类催化剂，可提及叔胺，如三乙胺、三亚乙基二胺等；金属盐如乙酸钾、硬脂酸锌等；有机金属化合物如二月桂酸二丁基锡和二丁基锡氧化物等。对于稳定剂，可提及抗紫外线的稳定剂，如取代苯并三唑等；抗热氧化的稳定剂如苯酚衍生物等。此外，在氨基甲酸酯化中的反应温度优选为 10 至 120 °C，更

优选 30 至 100 ℃。

此外,可在本发明用于层压粘合剂的固化剂和本发明层压粘合剂中掺入通常用于普通粘合剂中的那些添加剂和助剂。这些添加剂和助剂包括(例如)颜料、染料、偶联剂、防粘连剂、分散稳定剂、粘度改性剂、流平剂、抗胶凝剂、光稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、耐热改进剂、增塑剂、抗静电剂、增强剂、催化剂、触变剂、杀微生物剂、杀菌剂、润滑剂、无机和有机填料等。对于掺混方法,可使用已知的方法如搅拌、分散等方法。

此外,在本发明中,可辅助使用有机溶剂以改善粘度和改进润湿性。对于有机溶剂,可提及芳烃溶剂如甲苯、二甲苯、Swasol(COSMP OIL CO., LTD 用作芳烃溶剂的商品名)、Solvesso(EXXON CHEMICAL CORP. 用作芳烃溶剂的商品名)等,酮溶剂如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等;醇溶剂如甲醇、乙醇、异丙醇等;酯溶剂如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等;二醇醚酯溶剂如乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯等;醚溶剂如四氢呋喃、二噁烷等。这些溶剂可单独使用或以其两种或多种的混合物使用。

作为主组分的含活泼氢的化合物与多异氰酸酯固化剂的掺混比为每 100 重量份含活泼氢的化合物(按固含量计) 1 至 200 重量份,特别优选 5 至 180 重量份多异氰酸酯固化剂。当多异氰酸酯固化剂的用量太低时,交联树脂的耐久性不足。当其用量太大时,交联树脂的柔韧性变差。

在本发明层压粘合剂中,聚氨酯树脂可为与其它树脂的掺混物,其它树脂的掺混比按每 100 重量份聚氨酯树脂计,不超过 1000 重量份。对于所述的其它树脂,可提及聚酰胺树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、腈树脂、纤维素树脂如硝基纤维素或其类似物、石油树脂等。

本发明的层压粘合剂具有与各种基材的极好粘合性、耐久性等;因此可用于各种领域如用作薄膜层压、胶合板、家具、汽车、铁路、电气设备、无纺织物、鞋、包等的粘合剂,且特别适用于薄膜层压中。此外,它与金

属或聚烯烃的粘合性特别好，因此可用作层压金属箔、金属化薄膜、聚烯烃薄膜或其类似物的粘合剂。

要层压的薄膜包括高聚物薄膜，如取向聚丙烯薄膜、非取向聚丙烯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯薄膜、聚萘二酸乙二醇酯薄膜、聚萘二酸丁二醇酯薄膜、尼龙薄膜、低密度聚乙烯薄膜、中密度聚乙烯薄膜、高密度聚乙烯薄膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物薄膜、乙烯-乙烯醇共聚物薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚乙烯醇薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚偏二氯乙烯薄膜、玻璃纸等；金属箔如铝箔、铜箔等；通过用这些金属进行蒸汽淀积涂布高聚物薄膜形成的薄膜；纸和涂有聚合物的上述薄膜；等。

此外，该高聚物薄膜更优选通过对其进行表面处理如电晕放电处理或类似处理以改进其粘合性。此外，对于聚合物涂布的薄膜，必须考虑涂料中所用的聚合物的种类、数量和表面特性。

对于使用本发明层压粘合剂的层压方法，可进行湿层压、干燥层压、热熔体层压、挤出层压、无溶剂层压等。

涂布的层压粘合剂的量优选为 0.5 至 10 g/m²，特别优选 1 至 8 g/m²（按树脂含量计）。当用量超出此范围时，粘结强度趋于变得不足。

当用该粘合剂涂布薄膜时，必要时将涂布的薄膜静置一段时间然后层压。然后，若必要施加压力并施加热以加速固化反应。此时的优选压力为每单位面积或单位长度 0.01 至 2MPa，优选的温度为 40 至 150℃。

通过该方法，不仅可生产双层薄膜层压制品，而且可生产至少三层薄膜的层压制品。

下面给出实施例以更详细地解释本发明。然而，本发明应不限于这些实施例。此外，在合成实施例、实施例和比较例中，除非另有说明，份数和 % 都按重量计。

[合成多异氰酸酯固化剂]

合成实施例 1

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气引入管的反应器中，放入 86 份 C-HX（衍生自亚己基二异氰酸酯的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯）和 14 份一元醇[一元醇 (1)]，并使所得混合物在 70 °C 下反应 3 小时，得到多异氰酸酯固化剂（固化剂 A）。固化剂 A 的异氰酸酯基团含量为 16.8 %。

合成实施例 2

在与合成实施例 1 相同的反应器中，放入 98 份 MR-200（二苯基甲烷二异氰酸酯与多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物）和 2 份一元醇[一元醇 (2)]，并使所得混合物在 70 °C 下反应 3 小时，得到多异氰酸酯固化剂（固化剂 B）。固化剂 B 的异氰酸酯基团含量为 30.3 %。

合成实施例 3

在与合成实施例 1 相同的反应器中，放入 86 份 C-HX、10 份一元醇[一元醇 (3)]和 4 份另一种一元醇[一元醇 (4)]，并使所得混合物在 70 °C 下反应 3 小时，得到多异氰酸酯固化剂（固化剂 C）。固化剂 C 的异氰酸酯基团含量为 17.7 %。

合成实施例 4

在与合成实施例 1 相同的反应器中，放入 98 份 IPDI 并将其加热至 50 °C。然后，向其中加入 2 份多醇[多醇 (1)]，并使所得混合物在 70 °C 下反应 3 小时，得到多异氰酸酯固化剂（固化剂 D）。固化剂 D 的异氰酸酯基团含量为 37.0 %。

合成实施例 5

在与合成实施例 1 相同的反应器中，放入 3,000 份 HDI 和 6 份三辛基磷（为脲基形成和异氰脲酸酯形成催化剂），并将所得混合物在搅拌下加热至 65 - 70 °C，然后使反应在相同温度下进行 6 小时。随后，加入 3.5 份磷酸使反应终止。由此获得具有异氰酸酯基团含量 30.3 % 的浅黄色反

应混合物。通过在 120 °C 和 0.01 毛下进行薄膜蒸馏从该反应混合物中除去未反应的 HDI，得到 HDI 衍生的含脲基二酮键的多异氰酸酯。该产品的异氰酸酯基团含量为 18.7 %，通过 FT-IR 和 C¹³-NMR 证实，在该产品中存在异氰酸酯基团、脲基二酮键和异氰脲酸酯键。此外，将该产品加热至 180 °C 以解离脲基二酮键，并测定原来存在的异氰酸酯基团和通过解离脲基二酮键生成的异氰酸酯基团的总量，测得异氰酸酯基团的含量为 30.8 %。由此通过解离脲基二酮键生成的异氰酸酯基团的量为 12.1 %。此外，异氰脲酸酯键的含量为 19.2 %。

然后在与合成实施例 1 相同的反应器中放入 86 份上述 HDI 衍生的含脲基二酮键的多异氰酸酯和 14 份一元醇 (1)，并使所得混合物在 70 °C 下反应 3 小时，得到多异氰酸酯固化剂 (固化剂 E)。固化剂 E 的异氰酸酯基团含量为 14.7 %。

合成实施例 1 至 5 中所用的物质和获得的异氰酸酯固化剂的异氰酸酯含量在表 1 中给出。

表 1

	合成实施例				
	1	2	3	4	5
有机多异氰酸酯 (份数)					
C-HX	86		86		
MR-200		98			
IPDI				98	
HDI 衍生的含脲基二酮键的多异氰酸酯					86
具有含活泼氢的基团的含亲水极性基团的化合物 (份数)					
一元醇 (1)	14				14
一元醇 (2)		2			
一元醇 (3)			10		
多醇 (1)				2	
具有含活泼氢的基团的含疏水基团的化合物 (份数)					
一元醇 (4)			4		
固化剂	A	B	C	D	E
异氰酸酯基团含量 (%)	16.8	30.3	17.7	37.0	14.7

在合成实施例 1 至 5 和表 1 中:

C-HX: Coronate HX (由 NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.生产, 异氰酸酯基团含量: 21.3 %)

MR-200: Millionate MR-200 (由 NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.生产, 异氰酸酯基团含量: 31.0 %)

IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯

HDI: 亚己基二异氰酸酯

一元醇 (1): 通过将 EO/PO = 100/0 (摩尔比)加到作为引发剂的 MeOH 上形成的一元醇 (数均分子量: 400)

一元醇 (2): 通过将 EO/PO = 80/20 (摩尔比)加到作为引发剂的 EtOH 上形成的一元醇 (数均分子量: 700)

一元醇 (3): 通过将 EO/PO = 90/10 (摩尔比)加到作为引发剂的 MeOH 上形成的一元醇 (数均分子量: 1,000)

一元醇 (4): 亚油酸甲酯

多醇 (1): 通过将 EO/PO = 90/10 (摩尔比)加到作为引发剂的 EG 上形成的二元醇 (数均分子量: 1,000)

此外, 在一元醇 (1)至一元醇 (4)和多醇 (1)中:

EO: 环氧乙烷

PO: 环氧丙烷

MeOH: 甲醇

EtOH: 乙醇

EG: 乙二醇。

[合成聚氨酯树脂]

合成实施例 6

在装有搅拌器、温度计、氮气密封管和冷凝器的反应器中, 放入 186 份多醇 (多醇 A)和 350 份乙酸乙酯, 并使所得混合物在 30 °C 下溶解。

然后，将 83 份 IPDI 和 0.03 份 DBTDL 加入溶液中，并使所得混合物在 70 ℃ 下反应 3 小时。然后将该反应混合物冷却至 30 ℃，接着将预先制备的由 350 份 MEK、29 份 IPDA 和 2 份 MEA 组成的胺溶液加入反应混合物中，然后使所得混合物反应，得到固含量 30 % 的聚氨酯树脂 (PU-1)。

合成实施例 7

在与合成实施例 6 相同的反应器中，放入 246 份多醇(多醇 B)、13 份 NPG 和 200 份乙酸乙酯，并使所得混合物在 30 ℃ 下溶解。然后，将 41 份 TDI 和 0.03 份 DBTDL 加入该溶液中，使所得混合物在 80 ℃ 下反应 4 小时。粘度随氨基甲酸酯化反应的进行而升高，因此分几份加入 150 份乙酸乙酯。当红外光谱分析中的异氰酸酯峰消失时，将所得产品进一步用 350 份乙酸乙酯稀释，得到固含量 30 % 的聚氨酯树脂 (PU-2)。

合成实施例 8

在与合成实施例 1 相同的反应器中，放入 179 份多醇 B、89 份另一种多醇(多醇 C)和 200 份乙酸乙酯，并将所得混合物在 30 ℃ 时溶解，然后将 32 份 H₆XDI 和 0.03 份 DBTDL 加入溶液中，并使所得混合物在 80 ℃ 下反应。粘度随氨基甲酸酯化反应的进行而升高，因此分几份加入 150 份乙酸乙酯。当红外光谱分析中的异氰酸酯峰消失时，将所得产品进一步用 350 份乙酸乙酯稀释，得到固含量 30 % 的聚氨酯树脂 (PU-3)。

合成实施例 9

在与合成实施例 1 相同的反应器中，放入 778 份多醇(多醇 D)。并将其加热至 50 ℃。然后将 222 份 MDI 投入其中，并使所得混合物在 80 ℃ 下反应。当红外光谱分析中的异氰酸酯峰消失时，将反应终止，得到固含量 100 % 的聚氨酯树脂 (PU-4)。

表 2 给出合成实施例 6 至 9 中使用的物质和所得聚氨酯树脂的固含量。

表 2

	合成实施例			
	6	7	8	9
长链多醇 (份)				
多醇 A	186			
多醇 B		246	179	
多醇 C			89	
多醇 D				778
扩链剂 (份)				
IPDA	29			
NPG		13		
有机多异氰酸酯				
IPDI	83			
TDI		41		
H ₆ XDI			32	
MDI				222
反应终止剂 (份)				
MEA	2			
氨基甲酸酯化催化剂 (份)				
DBTDL	0.03	0.03	0.03	
溶剂 (份)				
乙酸乙酯	350	700	700	
MEK	350			
固含量(%)	30	30	30	100
聚氨酯树脂	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4

在合成实施例 6 至 9 和表 2 中

多醇 A: 聚酯二醇 (数均分子量: 1,000) 由 3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸获得

多醇 B: 聚酯多醇 (数均分子量: 1,000), 由乙二醇/新戊二醇 = 1/1 (摩尔比) 和己二酸/间苯二甲酸 = 1/1 (摩尔比) 获得

多醇 C: 松香衍生的二醇(KE-601, Arakawa Kagaku Kogyo K. K. 的商品名, 数均分子量: 1,000)

多醇 D: 聚酯二醇(数均分子量: 500)由3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸获得

IPDA: 异佛尔酮二胺

NPG: 新戊二醇

IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯

TDI: 2,4-甲苯二异氰酸酯

H₆XDI: 氢化二甲苯二异氰酸酯

MDI: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯

MEA: 单乙醇胺

DBTDL: 二月桂酸二丁基锡

MEK: 甲基乙基酮

[粘结试验-1]

(粘合剂的配方)

用表3中给出的配方, 制备粘合剂AD-1至AD-8。此外, 表3中给出的百分比都按固含量计。

表3

	聚氨酯树脂			多异氰酸酯固化剂							
	PU-1	PU-2	PU-3	A	B	C	D	E	C-L	C-HL	C-HX
AD-1	100			15							
AD-2		100			15						
AD-3			100			15					
AD-4	100						15				
AD-5		50	50					15			
AD-6	100								15		
AD-7		100								15	
AD-8			100								15

在表3中

C-L: 甲苯二异氰酸酯加合物固化剂 (Coronate L, NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.的商品名, 固含量: 75%)

C-HL: 亚己基二异氰酸酯加合物固化剂 (Coronate HL, NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.的商品名, 固含量: 75%)

C-HX: HDI-衍生的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯固化剂 (Coronate HL, NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.的商品名, 固含量: 100%)

(测量粘结强度)

实施例1

将AD-1、电晕处理过的PET薄膜(薄膜厚度: 12μ)、铝箔(薄膜厚度: 7μ)、电晕处理过的CPP薄膜(薄膜厚度: 70μ)置于干层压机中。用凹槽辊将AD-1涂于电晕处理PET薄膜的电晕处理表面,使AD-1涂层干重为 3.5 g/m^2 。涂布粘合剂后,将薄膜通过设定温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥烘箱,然后用层压辊在 $100\text{ }^\circ\text{C} \times 0.3\text{ Mpa}$ 下层压至铝箔上。随后用凹槽辊将AD-1涂于铝箔上,使AD-1涂层干重为 3.5 g/m^2 。涂布粘合剂后,将铝箔通过设定温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥烘箱,然后用层压辊在 $100\text{ }^\circ\text{C} \times 0.3\text{ Mpa}$ 下层压至电晕处理的CPP的电晕处理表面上。此外,薄膜速度为 50 m/min 。层压后,将所得产品在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下固化3天,得到层压薄膜(层压薄膜A)。

将该层压薄膜A切割成15-mm宽,并在拉伸速度 300 mm/min 下在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50\% \text{ RH}$ 的测量气氛中进行T-剥离试验。

同时,将层压薄膜A的三边热封,这样在条件 $180\text{ }^\circ\text{C} \times 0.3\text{ Mpa} \times 1\text{ sec}$ 下使CPP表面达到内侧,由此制备袋子。然后,将该袋子填充入蕃茄酱/色拉油/醋=1:1:1(重量比)的混合物,并将该袋子在与上述相同的条件下热封,以将袋子密封。将该袋子在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下煮沸30分钟。然后进行T-剥离试验(样品宽度: 15 mm , 拉伸速度: 300 mm/min , 测量气氛: $25\text{ }^\circ\text{C}$)

x 50 % RH).

实施例 2 至 5 和比较例 1 至 3

重复与实施例 1 相同的步骤，但用 AD-2 至 AD-8 之一代替 AD-1 制备层压薄膜，并对这些层压薄膜进行与实施例 1 相同的试验。

实施例 1 至 5 和比较例 1 至 3 的结果在下表 4 中给出。

表 4

		粘合剂	剥离强度(gf/15 mm)		蒸煮处理后的剥离强度(gf/15 mm)	
			PET/A1	A1/ CPP	PET/A1	A1/ CPP
实 施 例	1	AD-1	400 PETf	1200 Alf	400 PETf	1100 Alf
	2	AD-2	360 PETf	970 Alf	380 PETf	1050 Alf
	3	AD-3	380 PETf	1080 Alf	400 PETf	1050 Alf
	4	AD-4	400 PETf	1100 Alf	390 PETf	1100 Alf
	5	AD-5	370 PETf	1000 Alf	350 PETf	1000 Alf
比 较 例	1	AD-6	400 PETf	740 Alf	280	590
	2	AD-7	380 PETf	680 Alf	250	580
	3	AD-8	390 PETf	750 Alf	260	640

在实施例 1 至 5、比较例 1 至 3 和表 4 中

PET: 聚对苯二甲酸酯乙二醇酯

A1: 铝泊

CPP: 未取向聚丙烯

PETf: PET 材料失败

Alf: 铝材失败

[粘结试验 2]

(粘合剂配方)

按照表 5 中给出的配方制备粘合剂(AD-9 至 AD-12)。

(测量粘结强度)

实施例 6

将 AD-9 加热至 60 ℃，然后用辊涂机涂于电晕处理 PET 薄膜（薄膜厚度：12 μ ）的电晕处理表面，使涂布的粘合剂量为 2.0 g/m²。涂布粘合剂后，将该粘合剂涂布的 PET 薄膜用层压辊在 100 ℃ x 0.3 Mpa 下层压至用铝通过蒸汽淀积涂布的未取向聚丙烯薄膜（薄膜厚度：60 μ ）的铝箔表面上。此外，薄膜速度为 50 m/min。层压后，将所得产品在 40 ℃ 下固化 3 天，得到层压薄膜（层压薄膜 I）。

将该层压薄膜 I 切割成 15-mm 宽，并在拉伸速度 300 mm/min 下在 25 ℃ 和 50 % RH 的测量气氛中进行 T-剥离试验。

实施例 7 及比较例 4 至 5

重复与实施例 6 相同的步骤，但用 AD-10 至 AD-12 之一代替 AD-9 制备层压薄膜，并对这些层压薄膜进行与实施例 6 相同的试验。

实施例 6 和 7 及比较例 4 和 5 的结果在下表 5 中给出。

表 5

		粘合剂	主组分		固化剂		剥离强度 (gf/15min)
			PES	PU-4	A	C-HX	PET/VM-CPP
实施 例	6	AD-9	100		70		370 PETf
	7	AD-10		100	70		390 PETf
比较 例	4	AD-11	100			70	250
	5	AD-12		100		70	280

在实施例 6 和 7、比较例 4 和 5 及表 5 中

PES: 聚酯二醇(数均分子量 = 1,000), 由乙二醇/新戊二醇 = 30/70 (摩尔比)及间苯二甲酸/癸二酸 =60/40 (摩尔比) 获得。

C-HX: HDI-衍生的含异氰脲酸酯键的多异氰酸酯固化剂 (Coronate HX, NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD. 的商品名, 固含量: 100 %)

PET: 聚对苯二甲酸酯乙二醇酯

VM-CPP: 用铝通过蒸汽淀积涂布的未取向聚丙烯薄膜

PETf: PET 材料失败

如上所述, 根据本发明, 可提供一种用于层压粘合剂的多异氰酸酯固化剂, 该粘合剂具有极好的耐热性、耐久性和与金属薄膜和聚烯烃薄膜的粘合性, 并提供包括该多异氰酸酯固化剂的层压粘合剂及该层压粘合剂在薄膜层压中的合适用途。