

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C09J123/04

C09J151/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97113798.6

[43]公开日 1998 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 1170024A

[22]申请日 97.5.29

[30]优先权

[32]96.5.29 [33]FR[31]9606603

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 J-Y·切纳德 J·莱伯兹

J-M·皮埃罗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 以乙烯不饱和酸酯、并含有羟基官能的
共聚物为主要组分的粘合组合物

[57]摘要

本发明涉及呈预聚物状的、可交联的、含有游离异氰酸官能的热熔性粘合组合物，所述预聚物是由聚异氰酸酯与乙烯和至少一种不饱和羧酸酯，并含有羟基官能的共聚物(A)反应得到的。

这些粘合剂在环境水分中进行交联。

权 利 要 求 书

- 1、呈预聚物状的、可交联的、含有游离异氰酸官能的热熔性粘合组合物，
所述预聚物是由聚异氰酸酯与乙烯和至少一种不饱和羧酸酯，并含有羟基官能
5 的共聚物(A)反应得到的。
- 2、根据权利要求1所述的组合物，其中共聚物(A)是乙烯、不饱和羧酸酯
和已接枝的或已共聚的单体的共聚物，所述单体选自于
(甲基)丙烯酸羟乙酯、烯丙醇或 N-羟甲基丙烯酰胺。
- 3、根据权利要求1所述的组合物，其中共聚物(A)是乙烯、(甲基)丙烯酸
10 烷基酯和(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯。
- 4、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，其中游离 NCO 官
能的含量是 1-5%(重量)。
- 5、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，按照树脂/聚合物重
量比至多是 3，该组合物还含有如胶粘树脂之类的添加剂。
- 15 6、根据上述权利要求中任一权利要求所述组合物的制备方法，其特征在
于它包括下述步骤：
 - (1)熔化和干燥或许含有添加剂的共聚物(A)；
 - (2)加入醇和聚异氰酸酯，并使其反应，直至达到所要求的 NCO 比。
- 7、乙烯和至少一种羧酸酯，并含有羟基官能的共聚物。
- 20 8、根据权利要求7所述的共聚物，其中羟基官能是由(甲基)丙烯酸羟乙
酯、烯丙醇或 N-羟甲基丙烯酰胺接枝或共聚合提供的。
- 9、根据权利要求7所述的共聚物，其中所述羟基官能是用二醇中和已接
枝的或已共聚的(甲基)丙烯酸或羧酸酐得到的。

说明书

以乙烯-不饱和酸酯、并含有羟基官能的共聚物 为主要组分的粘合组合物

5

本发明涉及以乙烯-不饱和酸酯、并含有羟基官能的共聚物为主要组分的粘合组合物。

更具体地，本发明涉及呈预聚物状的、含有游离异氰酸酯官能的、可交联的热熔性粘合组合物，所述的预聚物是由多异氰酸酯与乙烯和至少一种不饱和羧酸酯的、含有羟基官能的共聚物(A)反应得到的。

一般与粘性树脂胶粘的配合的这种组合物，通常在大气水份作用下，在游离 NCO 官能交联之后都能够达到耐高温的粘合。

这些粘合剂一般呈固体状，以熔化相涂敷，为了保证待连接表面粘合起来，在涂敷后使其粘合剂硬化。这种硬化作用通常是通过后-交联作用使粘合剂基本组分聚合或缩聚达到的。多年来，人们还是日益寻求呈固体状的粘合剂组合物。在这种情况下涉及热熔性粘合剂，这种组合物的基本组分是在室温下为固体的热塑性树脂，通过后-交联后这种组合物又具有粘合性质。加热时可使这些粘合剂流动，冷却时，这种粘合剂再变硬，这样可保证待粘合表面粘合起来。这些热熔性粘合剂一般是由两种基本组分结合得到的：一种热塑性树脂和一种粘性树脂(胶粘的)，可以让诸如蜡、稳定剂、填料、增塑剂添加剂等与其配合。最为人们熟知的基本热塑性树脂是聚酰胺、无规立构的聚丙烯，具体地是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)。在实际情况中，这些热熔性粘合剂具有良好的粘合性质，但是它们的缺陷是热稳定性差，即稳定性很少超过 70-80 °C。

另外，为克服这不利因素研制了新一代的可交联的热熔性产品：可交联的热熔性聚氨酯粘合剂。这些产品是以通常的方式让聚异氰酸酯与聚酯类的多元醇进行反应制备的，其中至少一种多元醇在室温下是固体。这些粘合剂在高温下以熔融相涂敷。这些粘合剂的缺陷是与粘性树脂不相容，这就大大限制了配合的多种可能性。那么，所述缺陷表现在限于某些非常确定的载体的粘合能力、此外，这些产品具有开口时间为约几分钟，对于某些快节奏的应用来说这个时间太长了。一种热熔性粘合剂的开口时间是在将熔融态粘合剂涂在第一块

待粘合载体的时间与热熔性粘合剂能够合理地粘结第二块载体、不再那么流动的时间之间可进行粘合的自由使用时间。

如欧洲专利 EP 294271 中所描述的，由按化学计算量与已嵌段聚异氰酸酯进行反应的羟基化的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物研制出另一类可交联热熔化粘合剂。这些与粘性树脂相容的热熔性粘合剂具有良好的粘合性质，但是其缺陷是必须在温度至少 120 °C 下后续热处理几分钟，为的是保证所述热熔性粘合剂交联好。对于某些受热易碎的载体来说，这样一些粘合条件是不能接受的。

EP 380379 描述了可交联的热熔性粘合剂组合物，这些组合物呈含有游离异氰酸酯官能的预聚物状，所述的预聚物是由乙烯和乙酸乙烯酯的、含有羟基官能的共聚物与聚异氰酸酯进行反应得到的。该专利描述了由乙烯、乙酸乙烯酯和丙烯酸羟乙酯直接聚合得到的这些共聚物，以及通过部分水解乙烯-乙酸乙烯酯共聚物得到的乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物。

本发明的这些组合物比现有的以乙烯/乙酸乙烯酯/含羟基的单体共聚物为主要组分的组合物，具有更好的 SAFT 试验和 T 剥离试验稳定性。

15 共聚物(A)的羟基官能是由通过下述方法提供的：

-接枝或共聚合具有至少一个羟基官能的不饱和单体，

-接枝或共聚合一个不饱和单体，然后让这种单体与带至少一个羟基官能的产品进行反应。

-改变一种已接枝或已共聚合的单体，目的是产生至少一个羟基官能。

20 本发明还涉及这些共聚物(A)。

作为与乙烯生成共聚物(A)基本组分的不饱和羧酸酯的实例，可以列举(甲基)丙烯酸烷基酯，这些烷基具有 1-24 个碳原子。

可以列举(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-2-乙基己酯。

25 因此，该共聚物(A)可以是乙烯、不饱和羧酸酯和已接枝或已共聚合的单体的共聚物，所述的单体例如选自于(甲基)丙烯酸羟乙酯或羧酸酐的(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇或 N-羟甲基丙烯酰胺。

该共聚物(A)还可以是乙烯、不饱和羧酸酯和用二醇或聚醚二醇中和的羧酸或羧酸酐(已接枝或已共聚合的)的共聚物，所述二醇或聚醚二醇例如是乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。

该共聚物(A)还可以是乙烯、不饱和羧酸酯和可水解的饱和羧酸乙烯酯(已接枝或已共聚合的)的共聚物。

有利地, 共聚物(A)选自于:

5 -由乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟乙酯三种单体直接聚合得到的共聚物,

-由乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯的共聚物。

有利地, 该共聚物(A)含有以重量计 40-95% 乙烯、4-40% 不饱和羧酸酯和 1-15 % 含有至少一个羟基官能的单体。根据 ASTM D 1238-73 标准测定的共聚物(A)的熔化指数有利地是 1-1000(克/10 分)。熔融态共聚物(A)的粘度有利地是 10 100-10000 帕·秒。

优选地, 100 克共聚物(A)含有 2×10^{-3} - 15×10^{-2} 摩尔 OH。

这种共聚物(A)与聚异氰酸酯进行反应, 优选地与二异氰酸酯进行反应, 有利地与脂族的、环脂族的或芳族的聚异氰酸酯进行反应。使用过量的聚异氰酸酯, 以使得它还是游离的 NCO。

15 在优选的二异氰酸酯中, 可以列举二异氰酸 2,4-甲代苯酯(TDI)、二异氰酸二苯基甲烷酯(MDI)、二异氰酸六亚甲酯(HMDI)和二异氰酸异佛尔酮酯(IPDI)。有利地使用 MDI。

在本发明的这些组合物中, 仍然是游离的异氰酸酯官能。优选地, 以该粘合剂总重量计, 游离的 NCO 官能的含量是 1-5%(重量)游离 NCO 官能。优选 20 地, 这个含量是 2-3%。这个含量能够在粘合剂交联速度(粘合之后)与所述粘合剂的热稳定性(粘合前)之间作了较好地综合考虑。

有利地, 在单元醇存在下制备这种预聚物。

本发明的这些组合物还可以含有: (简化起见, 在下文中把这些化合物称之为“添加剂”)

25 -一种或多种粘性树脂, 其树脂/聚合物的比可以是 0-3。这些优选的粘性树脂是脂族的或脂族-芳族的(其中包括天然的或合成的萜烯树脂), 不含有与异氰酸酯反应的官能, 有利地, 本发明含有粘性树脂的这些组合物的熔融态粘度是 0.1-100 帕·秒。

-蜡、增塑剂、填料、对异氰酸酯化学惰性的稳定剂。

30 这些弱羟基化的粘性树脂或蜡是可使用的, 只要考虑按照计算的总 NCO/

总 OH 比补加羟基官能，只要按比例减少与过量聚异氰酸酯反应仅仅使用的醇量。

在热熔性粘合剂中，以已知的方式使用这些粘性树脂、蜡、增塑剂，其目的是改变所述粘合剂的粘度、开口时间和粘合能力。

- 5 曾建议本发明的组合物具有确定的粘度，即在大气环境中在相当低的稳定下能够快速粘合所具有足够的流动性，以便以后进行粘合可以耐受最高温度至少 150 °C。

本发明的这些组合物基本上不含有游离的 OH 官能。

本发明还涉及上述组合物的制备方法。

- 10 可以采用以熔融态混合各种不同的组分制备本发明的这些组合物。

在通常低于 110-130 °C 的混合温度下，NCO 与 OH 的反应是快速的，该反应进行至多几小时。所得到的这种预聚物与大气的水份接触进行交联：要保存好就应防潮储存这种预聚物。

- 15 根据一种实施方式，本发明还有一个目的是组合物的制备方法，该方法包括下述步骤：

(1)熔化和干燥或许有添加剂的共聚物(A)，

(2)加醇和聚异氰酸酯，并进行反应，直到得到所要求的 NCO 比。

这样，实际中可以按照如下所述进行：

有利地，根据下述方法仅用一步制备本发明的热熔性粘合剂：

- 20 -除了二异氰酸酯和单元醇外，所有配方组分都预先熔化到 110-130 °C，再在搅拌的反应器中减压下进行干燥。该反应器用干燥的氮气净化；

- 按照合适的比例先加干燥的所述单元醇，后加所述的二异氰酸酯，二异氰酸酯-醇的反应在 120-125 °C 进行，直到达到 NCO 的理论比，这需要约 4 小时。反应结束时，采用浇铸回收备用的热熔性粘合剂。在芳族二异氰酸酯的情况下，25 一般在没有催化剂存在下操作。对于反应性差的二异氰酸酯(IPDI)，可能要采用已知的 NCO/OH 反应催化剂，如锡盐(月桂酸二丁基锡)或胺(二氮杂二环-辛烷)。

- 这些共聚物(A)在 110-130 °C 与通常使用的二异氰酸酯进行予反应，所述二异氰酸酯例如是二异氰酸 2,4-甲代苯酯(TDI)、二异氰酸二苯基甲烷酯(MDI)、30 二异氰酸六亚甲酯(HMDI)和二异氰酸异佛尔酮酯(IPDI)。就毒性较低来说便是

MDI，它是本发明优选的二异氰酸酯。为了避免粘度所不希望的任何过分增加，在二异氰酸酯摩尔量大大过量的情况下进行三聚物/二异氰酸酯的反应。

这种必需的过量取决于共聚物(A)中 OH 含量和使用的二异氰酸酯[其两个 NCO 官能具有同样反应性的二异氰酸酯(MDI)的过量摩尔数大于其两个 NCO 官能不具有同样反应性的二异氰酸酯(TDI)]。含羟基单体的比率为约 2 % 时，例如在共聚物(A)的总 NCO/OH 比为约 15-25 的 MDI 情况下进行操作。接着加只是单元醇(月桂醇、硬脂醇)或加单元醇-二元醇混合物用来中和过量的二异氰酸酯，以便使总 NCO/总 OH 的最终比例是 1.5-2.5，优选的是 1.8-2.2。

本发明的粘合剂粘度在使用的温度下(130 °C)代表性是 5-10 帕·秒。在 130 °C 与空气接触储存 4 小时后，本发明粘合剂的粘度增加是约 10 %，这样能够毫无问题地在现有的机器(例如 NORDSON MELTEX)中进行工业应用。

于是，本发明提供了单组分的热熔性粘合剂，这些粘合剂为使用提供了方便，具有高储存稳定性，即在 25 °C 达数月，在 130-140 °C 数小时、使用粘度 ≤ 10 帕·秒、合适的开口时间 5-40 秒、高的起始粘着性、在负荷下的蠕变温度随交联进行而增加、在完成交联后产品柔软。在环境温度和湿度下所述交联进行几小时至几天。

实施例

在下面，本发明粘合剂中游离异氰酸酯含量以 100 克粘合剂的 NCO 克数表示。根据 AFNOR 52132 标准测定其含量。

根据 ASTM D 1238-73 标准在 190 °C、2.16 公斤负荷下测定流动指数 (MI)，其指数以克/10 分钟表示。

在下述实施例中，为了评价本发明的组合物，我们考虑了下述性质：

根据 ASTM D 4498 标准测定 SAFT(剪切粘合失效温度)：

使用如下尺寸的铝板：

AG3 类型的 100 毫米 × 25 毫米 × 1 毫米。

用打印器在试样端划一个 25 毫米 × 25 毫米的区域。

放置四块小板，再沿其长度方向将用作垫的另外四块小板并列放置在 150 °C 或任何其他使用温度的热压(thermopresse)平台上。

将熔化的粘合剂倒到要将其粘合的部件上(铝)。

涂另外四个试样，以便得到 25 毫米 × 25 毫米涂胶表面。



在 250 da N 下压 5 秒钟。将这些试样在 23 °C 储存至少四小时。

在每端悬挂重量 0.5 公斤，将整个试样放到以 0.4 °C/分升温的程序控制的烘箱中。

当天粘合时，记下其重量下降的温度，即记下粘合剂粘结断裂时的温度。

5 求四次测定的平均值。

· 根据 ASTM D 1876-72 标准测定铝的 T 剥离试验。

使用下述尺寸的铝箔：

100 毫米 × 25 毫米，厚度 120 微米。

将三张铝箔放到于 150 °C 或任何其他混炼温度下的热压机上。

10 将熔化的粘合剂倒在待粘合的部件上。为了引起引发，在试样端贴一条含硅氧烷的纸带后从上面涂另外三张铝箔。在 250 da N 压三十秒钟，在 23 °C 储存至少四小时。用测力计以 250 毫米/分进行 T 剥离试验。求三次测定的平均值。我们使用空气调节容器(液氮循环)，以便在 -30 °C 进行 T 剥离试验。

实施例 1

15 在调节到 90 °C、其桨叶旋转速度为 50 转/分的 BRABENDER 混合器中，加入：

-29.2 克以重量计具有下述组成的三聚物：

70 % 乙烯

25 % 丙烯酸丁酯

20 5 % 丙烯酸羟乙酯

三聚物的流动指数(熔化指数)是 10(根据 ASTM D-1238 标准在 190 °C、于 2.16 公斤下测定的)。它的熔融态粘度是 8000 帕·秒。

-12.6 克萘烯-苯酚树脂(DERTOPHENE)

-12.6 克乙烯/乙酸乙烯酯蜡(Cire AC 430)

25 当其混合物被均化，它的温度稳定在 90 °C 时，加入 2.8 克二异氰酸异佛尔酮酯。继续混合 10 分钟。从混合器排出粘度约 100 帕·秒的制剂，然后用于进行铝试样粘合。

将这组试样分成 4 部分。根据 SAFT 剪切蠕变法(剪切粘合失效温度)评价这四部分。

30 第一部分试样防潮保存，然后次日测定其粘合。



第二部分试样在饱和水蒸汽存在下于 70 °C 保持 7 天, 然后在这种加速的潮湿老化处理后 24 小时进行测定。

第三部分试样是在室温大气中 7 天后进行测定的。

第四部分试样是在室温大气中 14 天后进行测定的。

- 5 简化起见, 用 EDA HEA 表示本发明的组合物。除了这种共聚物是以同样比例(25%)的乙酸乙烯酯为主要组分之外, 将这些组合物与以同样方式制备的组合物进行比较, 用 EVA HEA 表示这些所得到的粘合组合物。

这些结果汇集于下面的表 1。

表 1

10

	SAFT, °C		在-30 °C T 剥离, 牛顿/厘米	
	EVA HEA	EDA HEA	EVA HEA	EDA HEA
第一部分	85	95	0	1
第二部分	211	220	1.5	3.5
第三部分	138	150	0.5	2
第四部分	227	240	0.7	2.5

实施例 2

在调节到 75 °C、其桨叶旋转速度为 50 转/分的 BRABENDER 混合器中, 加入:

- 15 -32 克以重量计具有下述组成的三聚物:

71.1 % 乙烯

25 % 丙烯酸丁酯

3.9 % 丙烯酸羟乙酯

- 20 按照实施例 1 的条件测定三聚物的流动指数(熔化指数)是 250。它的熔融态粘度是 1000 帕·秒。

-16 克萘烯-苯酚树脂(DERTOPHENE T[®])。

当这种混合物被均化、其混合物温度稳定在 75 °C 时, 加入 3.6 克二异氰酸异佛尔酮酯。

这种制剂具有的粘度是约 100 帕·秒。如实施例 1 一样使用这种制剂, 进行

铝试样粘合，其温度是 60 °C。

除了用 25 % 乙酸乙烯酯代替 25 % 丙烯酸酯之外，与以同样方式制备的这些组合物进行比较。这些结果汇集于下表 2。

表 2

5

	SAFT, °C		在-30 °C T 剥离, 牛顿/厘米	
	EVA HEA	EDA HEA	EVA HEA	EDA HEA
第一号调节 粘合后立刻评 价	71	76	0	2.0
自然老化或加 速潮湿老化 1 星期后进行评 价	213	235	0.5	3.0

实施例 3

在调节到 70 °C、其桨叶旋转速度为 50 转/分的 BRABENDER 混合器中，加入：

10 -15 克以重量计具有下述组成的三聚物：

82.7 % 乙烯

6.3 % 丙烯酸丁酯

11 % 乙烯醇

按照实施例 1 的条件测定三聚物的流动指数(熔化指数)是 160。它的熔融
15 态粘度是 1500 帕·秒。

-15.6 克具有下述组成的共聚物：

72 % 乙烯

28 % 由本申请人以商标 LOTRYL 销售的、流动指数(熔化指数)为 900 的
丙烯酸丁酯。

20 -15.6 克萘烯-苯酚树脂(由 ARIZONA 销售的 NIREZ - V 2040 HM)。

当这种混合物被均化、其混合物温度稳定在 70 °C 时，加入 13 克二异氰酸

异佛尔酮酯。

该混合物熔融态粘度是约 100 帕秒。在 70 °C 于 1 巴压力下进行铝试样粘合 1 分钟。

除了用乙酸乙烯酯代替 6.3% 和 28 % 丙烯酸丁酯之外，与以同样的方式制备的这些组合物进行比较。这些结果汇集于下表 3。

表 3

	SAFT, °C		在 -30 °C T 剥离, 牛顿/厘米	
	EVA HEA	EDA HEA	EVA HEA	EDA HEA
粘合后立刻评价	67	77	0	2.5
加速潮湿老化 7 天后进行评价	220	237	0.5	3.5