



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I676652 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：104114656

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08L75/06 (2006.01)

C08G18/42 (2006.01)

B05D7/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/05/16

歐洲專利局

14001739.3

(71)申請人：德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)

德國

(72)發明人：斯拉克 安德魯 SLARK, ANDREW (GB) ; 貝格瑞 奧瑞利 (FR)

(74)代理人：徐火明；李品佳

(56)參考文獻：

CN 102947365A

US 2002/0032275A1

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

熱塑性聚胺基甲酸酯熱熔膠

(57)摘要

一種包含熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之熱熔膠組成物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物包含至少一種聚酯多元醇和至少一種聚異氰酸酯之反應產物；其中該聚異氰酸酯之 NCO 基對聚酯多元醇之 OH 基之莫耳比例為小於 0.95:1；其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之黏度於 160°C 為 1,000 至 100,000mPas；其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物具熱安定性，以及其中該熱安定性被定義為與熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物於 160°C、6 小時後之初始黏度比較，其黏度變化低於±10%。

A hot melt adhesive composition comprising a thermoplastic polyurethane copolymer, wherein the thermoplastic polyurethane copolymer comprises a reaction product of at least one polyester polyol; and at least one polyisocyanate; wherein the molar ratio of the NCO groups of the polyisocyanate to the OH groups of the polyester polyol is less than 0.95:1; wherein the viscosity of the thermoplastic polyurethane copolymer is 1,000 to 100,000 mPas at 160°C; wherein the thermoplastic polyurethane copolymer is thermally stable; and wherein the thermal stability is defined as a viscosity change of less than ± 10 % compared to the initial viscosity of the thermoplastic polyurethane copolymer after 6 hours at 160 °C.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 熱塑性聚胺基甲酸酯熱熔膠

Thermoplastic Polyurethane Hot Melt Adhesive

【技術領域】

【0001】 本發明係關於以熱安定熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物(TPU)為基礎之熱熔(黏)膠組成物，其係藉由至少一種聚酯多元醇和至少一種聚異氰酸酯之反應所獲得。該TPU之聚異氰酸酯之NCO基對聚酯多元醇之OH基之莫耳比例為小於0.95:1，以及於160°C之黏度為1,000至100,000 mPas。此外，亦有關根據本發明之熱熔膠組成物之施用方法以及其特定用途。

【先前技術】

【0002】 熱熔膠之主要需求為其熔化時、施用以及固化後黏附之特性。若該黏膠之黏度過高，則不利施用過程之進行。若溫度增加，則聚合物於施用期間之穩定性降低，因而降低結合形成之強度。

【0003】 最常見聚胺基甲酸酯熱熔膠係具反應性，其含有異氰酸酯官能基以及為濕固化。固化發生通常需要經過至少數天。該材料可製成各式各樣用於多種基材之黏膠，並且其黏合可抗高溫和低溫以及高濕。然而，這些聚胺基甲酸酯熱熔膠在其使用前需要以昂貴包裝以避免受潮，以及施用這些黏著劑所需之設備亦額外昂貴。此外，這些反應性聚胺基甲酸酯熱熔膠含有2至5%游離異氰酸酯單體如4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，其係一種呼吸致敏物，以及可能造成健康議題。此游離單體可被減少至較低程度，但此過程昂貴。這些黏膠之固化為可變以及可視基材內水分含量、大氣濕度和配方與膠合線厚度之水汽傳送率而減緩。

【0004】 製備無反應性聚胺基甲酸酯亦為人所習知。在此情況下該聚合物應不含有反應性NCO基，亦即基本上應無NCO基，因而可在無任何困難下儲存該無反應性聚胺基甲酸酯。此類熱塑性聚胺基甲酸酯被用於製造鑄造製件，例如鞋類、電纜、膠管、薄膜或機器零件。此類製件可被用於常溫，因而其不具備黏膠之性質。

【0005】 基於熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之黏膠已為該技術領域所習知。這些熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)熱熔膠包含聚酯多元醇或聚醚多元醇，其可為半結晶、與二異氰酸酯反應以及通常一擴鏈劑(chain extender)。經常使用MDI作為二異氰酸酯。該擴鏈劑通常為一低數均分子量二元醇，例如，1,4-丁二醇。為達到良好力學性質，這些TPU有高數均分子量，以及通常超過40,000克/莫耳(M_n)。

【0006】 例如US 3,538,055 A中揭露聚酯成分之熱塑性聚胺基甲酸酯黏膠製品，其所包含1,6-己二醇和脂族二羧酸化合物、脂族二元醇，以及二苯基二異氰酸酯之比例可提供約95至約105百分比之組成物內存在羥基和羧基總數之異氰酸基。

【0007】 US 2011/0245449 A揭露一種包含熱塑性聚胺基甲酸酯之薄膜、射出成型或擠壓製品，其獲得自一基本上對稱脂族二異氰酸酯A以及至少一包含羥基及/或胺基之異氰酸酯反應化合物B，以作為熱熔膠，其中化合物B之數均分子量(M_n)為至少2200克/莫耳，若化合物B為癸二酸酯時其條件為至少為950克/莫耳，二異氰酸酯A和異氰酸酯反應化合物B於存在加聚反應之催化劑下反應，此TPU不含擴鏈劑，以及此TPU具有小於1000之指數IN。此外亦揭露利用此熱塑性聚胺基甲酸酯作為熔膠接合之特定方法。

【0008】 這些TPU材料雖然有良好之機械性質，但此材料不易加工處理。其處理溫度需要超過160℃，通常為180至220℃以及在此高溫範圍內具有極高融熔黏度，通常超過100,000至500,000 mPas。為熔解這些材料，以使其在施用時達到能流動之足夠軟度，因此需要兼具高溫和高剪切率。因此，於製造這些TPU和使用這些TPU時，需要使用昂貴之擠壓機以處理這些TPU。此外，這些聚合物具有低熱安定性，亦即，當其長期保持在高處理溫度時，其聚合物鏈裂解成較低分子量而導致融熔黏度和機械性質之實質性降低。由於極高黏度、製造中之高剪切率以及熱安定性不佳之結果，導致這些TPU無法被用於一般熱塑性熱熔膠之標準施用設備。

【0009】 已知於140℃具有範圍在5,000至40,000 mPas之較低融熔黏度之TPU材料可用作為彈性箔之層壓板。然而，此類材料極軟，具有相對低內聚力、相對低機械性質、低接合強度以及低耐熱性而使其不適合用於許多應用上。

【發明內容】

【0010】 因此，本發明之目的為提供一種基於TPU之改良熱熔膠，其具有低施用黏度，並且伴隨融熔TPU之漸增熱安定性，以及高黏著/內聚力。另外，本發明之目的為提供一種具有基本上無異氰酸酯單體之漸增熱安定性熱熔膠。此外，本發明之進一步目的為提供一種基於TPU之熱熔膠，其施予TPU作為黏膠時，不須使用擠壓機。

【0011】 此目的可藉由包含一熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物(TPU)之熱熔膠而獲得解決，該TPU具有低於0.95:1之NCO:OH比，以及於160℃從1,000至100,000 mPas之黏度，且為熱安定性。此外，

由於改善了TPU的熱安定性，因而大為便利其施用過程。基於此，已驚訝地得知本發明之黏膠可被用於標準製程設備，而不需高熱度和剪切。特別為，這些材料於低剪切率下，可被用於標準製程設備，用於處理其他熱塑性熱熔膠，例如聚烯烴、橡膠、EVA、壓克力。此外，與先前技術之一般TPU黏膠比較，此熔融黏膠可於較長期時間被使用。

【0012】 根據本發明之黏膠係一種熱塑性熱熔膠。其為可熔，但是基本上無施用後可交聯之反應性官能基。此黏膠應由熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)和其他於下文中詳述之添加物所組成。

【0013】 本專利說明書中名詞「一」和「一個」以及「至少一個」均與名詞「一或多個」相同並且可互換使用。

【0014】 本發明內文中名詞「基本上無」被解釋為組成物內之各自化合物之含量，根據組成物總重量，低於5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1.5重量%、1重量%、0.75重量%、0.5重量%、0.25重量%，或0.1重量%，其中該含量分別更佳為以遞降次序。例如，4重量%優於5重量%以及3重量%優於4重量%。

【0015】 簡稱「TPU」除非另有明述，否則被解釋為「至少一TPU」。

【0016】 本發明中聚異氰酸酯之NCO基對聚酯多元醇之OH基之莫耳比例，亦可被稱為NCO:OH比。

【0017】 特別為，本發明係關於一種包含熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之熱熔膠組成物。

【0018】 其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物包含至少一聚酯多元醇；以及

至少一聚異氰酸酯；

之反應產物，其中聚異氰酸酯之NCO基對聚酯多元醇之OH基之莫耳比例為小於0.95:1；

其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之黏度於160°C為1,000至100,000 mPas；

其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物為熱安定性，以及

其中該熱安定性被定義為與熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物於160°C、6小時後之初始黏度比較，其黏度變化低於±10%。

【0019】 此外，本發明係關於一種施用根據本發明之熱熔膠至一基板之方法，其步驟包含

- 1) 在加熱容器內於不攪拌或剪切下，熔化該熱熔膠組成物；
- 2) 經由齒輪或活塞泵將步驟1)之該熱熔膠組成物泵入通過一加熱軟管；以及
- 3) 經由一噴嘴、滾筒或噴頭將該熱熔膠組成物施用於該基板上。

【0020】 另外，本發明亦係關於本發明熱熔膠組成物於裝訂、木材黏接、扁平層壓、軟質包裝、成型包裝、封邊、紡織貼合、低壓模塑，以及鞋類之用途。

【0021】 本發明其他較佳具體實施例說明於申請專利範圍內。

【0022】 根據本發明之TPU，具有小於0.95:1之NCO:OH比。在較佳具體實施例中，其具有一選自小於0.95:1、0.9:1、0.85:1、0.8:1、0.75:1或0.7:1之上限，以及一具有選自0.65:1、0.7:1、0.75:1、0.8:1、0.85:1、0.9:1之下限之任何組合範圍。在更佳具體實施例中，該NCO:OH比係在0.7:1至0.9:1之範圍。在最佳具體實施例中，該NCO:OH比係在0.75:1至0.85:1。

【0023】 根據本發明之TPU於160℃，具有1,000至100,000 mPas之黏度。在較佳具體實施例中，其黏度具有一下限選自1,000、2,000、3,000、4,000、5,000、7,500、10,000、15,000、20,000、25,000、30,000、35,000、40,000、45,000、50,000，和70,000 mPas，以及一上限選自100,000、90,000、80,000、70,000、60,000、50,000、45,000、40,000、35,000、30,000、25,000，和20,000 mPas之任何組合範圍。在更佳具體實施例中，該黏度係介於2,000和70,000 mPas。在最佳具體實施例中，該黏度係介於3,000和50,000 mPas。

【0024】 根據本發明之TPU具有熱安定性。該熱安定性被定義為與TPU於160℃、6小時後之初始黏度比較，其黏度變化低於±10%。黏度之測定述於下文之實例部分。

【0025】 根據本發明之TPU主成分為聚酯多元醇。這些包括結晶或半結晶聚酯多元醇，其在本發明稱為半結晶聚酯多元醇，以及非結晶聚酯多元醇包括液體聚酯多元醇和固體非結晶聚酯多元醇。聚酯多元醇已為技術人員所習知，以及其可藉由多元羧酸和多元醇之反應而獲得。因而為在不交聯下併入分支，其反應內可包含少量三官能性醇或羧酸。為獲得直鏈聚酯多元醇，較佳為大部分單體為雙官能性組分。可根據共聚單體之類型，調整聚酯多元醇之性質。如何製備半結晶和非結晶聚酯多元醇為技術人員所習知。該聚酯必需包含至少兩個羥基。可藉由不同組分設計聚酯之性質。例如，單直鏈脂族二元醇和直鏈脂族二元酸易產生半結晶聚合物。藉由增加二元酸之碳鏈長度或藉由利用對稱芳香族二元酸可增加其熔點。藉由增加共聚單體之數目或併入分支型脂族共聚單體，可獲得更多非晶型物質。該聚酯多元醇可包含其他官能基如NH或COOH，其亦可

與一或多個異氰酸酯反應。製備用之適當單體已述於下文中。

【0026】 選擇TPU組分是依照可獲得更合適直鏈聚胺基甲酸酯之方式。為獲得基本上無NCO基之TPU，選擇一或多個異氰酸酯內之NCO基數量(當量)小於聚酯多元醇之反應性OH、NH、COOH基之數量(當量)。

【0027】 包含於根據本發明TPU內之至少一聚酯多元醇較佳為包含

- a) 至少一半結晶聚酯多元醇，其具有從40至150°C之熔點(T_m)，較佳為60至140°C，更佳為80至140°C(係藉由下述DSC之方法測定)，以及
- b) 至少一非結晶聚酯多元醇。

【0028】 根據第a)項之至少一半結晶聚酯多元醇，較佳為具有超過750克/莫耳之數均分子量(M_n ，係藉由下述GPC之方法測定)。在更佳具體實施例中，該 M_n 係選自具有超過750、1,000、2,000、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000和9,500克/莫耳之一下限以及選自10,000、9,000、8,000、7,000、6,000、5,000、4,500、4,000、3,500、3,000、2,500、2,000和1,000克/莫耳之一上限之任何組合範圍。在又更佳具體實施例中，該範圍為1,000至7,000克/莫耳。在最佳具體實施例中，該範圍為1,000至5,000克/莫耳。此聚酯多元醇之組成物可選自下列所列舉之酸和二元醇單體，其可形成一結晶聚酯。所使用之較佳二元醇組分包括脂族二元醇，例如1,4-丁二醇和1,6-己二醇。

【0029】 基於TPU之總重量，該熱熔膠組成物包含根據較佳具體實施例中第a)項之聚酯多元醇之含量為從5至50重量%。在更佳具

體實施例中，根據第a)項之聚酯多元醇之含量為從10至40重量%，以及在最佳具體實施例中為從15至30重量%。

【0030】 基於TPU之總重量，該熱熔膠組成物包含根據較佳具體實施例中第b)項之聚酯多元醇之含量為從10至90重量%。在更佳具體實施例中，根據第b)項之聚酯多元醇之含量為從20至80重量%，以及在最佳具體實施例中為從30至60重量%。這些非結晶聚酯多元醇較佳為具有從50至-70℃，更佳為從30至-60℃，最佳為從20至-50℃之玻璃轉變溫度(T_g)。該非結晶聚酯多元醇較佳為液體聚酯多元醇，其較佳為於室溫(約25℃)時具有500至50,000 mPas之黏度。

【0031】 根據第b)項之至少一非結晶聚酯多元醇較佳為包含
c) 具有小於750克/莫耳數均分子量(M_n)之非結晶聚酯多元醇；以及
d) 具有至少750克/莫耳數均分子量(M_n)之非結晶聚酯多元醇。

【0032】 根據第c)項之至少一非結晶聚酯多元醇較佳為具有小於750克/莫耳之數均分子量(M_n ，係藉由下述GPC之方法測定)。在更佳具體實施例中，該 M_n 係選自具有200、300、400、500、600和700克/莫耳之一下限，以及選自740、700、600、500、450、400、350、300和250克/莫耳之一上限之任何組合範圍。在更佳具體實施例中，該範圍為700至250克/莫耳。在最佳具體實施例中，該範圍為600至300克/莫耳。此聚酯多元醇之組成物可選自下列所列舉之酸和二元醇單體，其可形成一非結晶聚酯。所使用之較佳二元醇組分為乙二醇、二乙二醇、丙二醇和新戊二醇。

【0033】 根據第d)項之至少一非結晶聚酯多元醇較佳為具有超過750克/莫耳之數均分子量(M_n ，係藉由下述GPC之方法測定)。在更佳具體實施例中，該 M_n 係選自具有760、1,000、2,000、3,000、

4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、9,500和9,750克/莫耳之一下限以及選自10,000、9,000、8,000、7,000、6,000、5,000、4,500、4,000、3,500、3,000、2,500、2,000和1,000克/莫耳之一上限之任何組合範圍。在更佳具體實施例中，該範圍為1,000至7,000克/莫耳。在最佳具體實施例中，該範圍為1,000至5,000克/莫耳。此聚酯多元醇之組成物可選自下列所列舉之酸和二元醇單體，其可形成一非結晶聚酯。所使用之較佳二元醇組分包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇和新戊二醇。

【0034】 基於TPU之總重量，該熱熔膠組成物包含根據較佳具體實施例中第c)項之聚酯多元醇之含量為從5至50重量%。在更佳具體實施例中，根據第c)項之聚酯多元醇之含量為從10至40重量%，以及在最佳具體實施例中為從15至30重量%。

【0035】 基於TPU之總重量，該熱熔膠組成物包含根據較佳具體實施例中第d)項之聚酯多元醇之含量為從10至60重量%。在更佳具體實施例中，根據第d)項之聚酯多元醇之含量為從20至50重量%，以及在最佳具體實施例中為從25至50重量%。

【0036】 在更佳具體實施例中，基於TPU之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物包含10至30重量%之化合物a)；10至35重量%之化合物c)；10至35重量%之化合物d)；以及10至25重量%之至少一聚異氰酸酯。

【0037】 通過縮合一或多個具有較佳從2至30個碳原子之多元醇與一或多個具有較佳從2至14個碳原子之多元羧酸形成適當之聚酯多元醇。適當之多元醇包括亞烷基二醇，特別指具有2至30個碳原子之直鏈醇，其展現達到四個較佳為兩個OH基；乙二醇醚；以及脂

環族多元醇。適當多元醇之實例包括乙二醇、丙二醇如1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、甘油醇、季戊四醇、三甲醇丙烷、丁二醇、戊二醇、己二醇、十二烷二醇、辛二醇、氯代戊二醇、甘油單烯丙基醚、甘油單乙基醚、二乙二醇、2-乙基己二醇、1,4-環己二醇、1,2,6-己三醇、1,3,5-己三醇、1,3-雙-(2-羥乙氧基)丙烷等。該多元醇可分開或混合使用。其較佳為具有從100至750克/莫耳之分子量，其官能度較佳為2或3。

【0038】 多元羧酸之實例包括鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氯酞酸、順丁烯二酸、十二烷基順丁烯二酸、十八烯基順丁烯二酸、富馬酸、烏頭酸(*aconitic acid*)、偏苯三甲酸、1,2,3-丙三甲酸、3,3'-硫代二丙酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、癸二酸、環己-1,2-二羧酸、1,4-環己二烯-1,2-二羧酸、3-甲基-3,5-環己二烯-1,2-二羧酸以及其對應酸酐、氯化酸和酸性酯例如酞酸酐、鄰苯二甲醯氯和鄰苯二甲酸之二甲酯。亦可使用脂肪酸二聚體(*dimer fatty acids*)，其為單或多不飽合酸及/或其酯之二聚化產物。較佳之脂肪酸二聚體為C10至C30，更佳為C14至C22之碳酸之二聚體。適當之脂肪酸二聚體包括油酸、亞麻油酸、亞麻仁油酸、棕櫚油酸和反油酸(*elaidic acid*)之二聚化產物。亦可使用天然脂肪和油類，例如葵花油、大豆油、橄欖油、菜籽油、棉籽油和妥爾油(*tall oil*)，之水解中所獲得不飽合脂肪酸混合物之二聚化產物。除脂肪酸二聚體之外，二聚化反應通常導致不同數量之寡聚脂肪酸以及單聚脂肪酸殘基。基於脂肪酸二聚體起始材料之總重量，適當之脂肪酸二聚體具有大於75重量%之二聚酸含量。

【0039】 其他適合聚酯多元醇為聚碳酸酯多元醇。聚碳酸酯多

元醇可獲得自例如藉由二元醇如丙二醇、1,4-丁二醇或1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇或二或多種其與碳酸二芳酯之混合物之反應。亦適合使用以 ε -己內酯為基礎之聚酯。亦適合使用其聚合物鏈內含有一或多個胺基甲酸酯基之聚酯多元醇。

【0040】 其他有用之聚酯多元醇包括，例如衍自油脂化學品之多元醇，以及含至少部分烯烴不飽合脂肪酸之脂肪混合物和含從1個碳原子至12個碳原子之至少一醇類之完全開環之環氧化三酸甘油脂，接著藉由三酸甘油脂衍生物之部分轉酯化而形成烷基鏈內具有1至12個碳原子之烷基酯多元醇。

【0041】 可用於本發明之實務之市售聚酯多元醇包括半結晶或非結晶聚酯。就本發明而言需瞭解，名詞聚酯多元醇應亦包括聚酯，其包含聚合物鏈末端之胺基或羧基。但較佳此類聚酯為聚酯二元醇。

【0042】 較佳多元羧酸為包含不超過14個碳原子之脂族和脂環族二羧酸以及含有不超過14個碳原子之芳香族二羧酸。在更佳具體實施例中，該至少一個聚酯多元醇包含一個鄰苯二甲酸酯(ortho-phthalate)。應瞭解本文中「包含鄰苯二甲酸酯」中之名詞「鄰苯二甲酸酯」被解讀為亦包括其衍生物，亦即，藉由反應混合物包括至少一鄰苯二甲酸酯、酞酸酐，或其衍生物或其組合所獲得之聚酯多元醇。在又更佳具體實施例中，該鄰苯二甲酸酯被含於根據第b)項之聚酯多元醇內。在最佳具體實施例中，該鄰苯二甲酸酯被包含於根據第c)項之聚酯多元醇內。

【0043】 用於合成TPU之適當單體異氰酸酯，較佳為選擇包含兩個或三個NCO基之異氰酸酯。這些包括習知之脂族、脂環族或芳

I676652

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】熱塑性聚胺基甲酸酯熱熔膠

Thermoplastic Polyurethane Hot Melt Adhesive

【中文】

一種包含熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之熱熔膠組成物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物包含至少一種聚酯多元醇和至少一種聚異氰酸酯之反應產物；其中該聚異氰酸酯之 NCO 基對聚酯多元醇之 OH 基之莫耳比例為小於 0.95:1；其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之黏度於 160°C 為 1,000 至 100,000 mPas；其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物具熱安定性，以及其中該熱安定性被定義為與熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物於 160°C、6 小時後之初始黏度比較，其黏度變化低於±10%。

【英文】

A hot melt adhesive composition comprising a thermoplastic polyurethane copolymer, wherein the thermoplastic polyurethane copolymer comprises a reaction product of at least one polyester polyol; and at least one polyisocyanate; wherein the molar ratio of the NCO groups of the polyisocyanate to the OH groups of the polyester polyol is less than 0.95:1; wherein the viscosity of the thermoplastic polyurethane copolymer is 1,000 to 100,000 mPas at 160°C; wherein the thermoplastic polyurethane copolymer is thermally stable; and

wherein the thermal stability is defined as a viscosity change of less than $\pm 10\%$ compared to the initial viscosity of the thermoplastic polyurethane copolymer after 6 hours at 160 °C.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

香族單體二異氰酸酯。較佳為選擇分子量從160克/莫耳至500克/莫耳一類之異氰酸酯，例如芳香族聚異氰酸酯如4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,2'-二苯甲烷二異氰酸酯、二苯甲烷2,4'-二異氰酸酯、1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯(NDI)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苄基二異氰酸酯，及其組合。

【0044】 亦可使用脂族異氰酸酯例如十二烷二異氰酸酯、二聚脂肪酸二異氰酸酯、4,4'-二苄基二異氰酸酯、1,6-二異氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、1,4-二異氰丁酯、1,6-二異氰己酯(HDI)、1,4-二異氰四甲氧丁酯、二環己甲烷二異氰酸酯、1,12-二異氰酸基十二烷，環狀二異氰酸酯例如4,4-二環己甲烷二異氰酸酯、1,3-環己烷或1,4-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-二異氰酸基環己烷、1-異氰基甲基-3-異氰基-1,5,5-三甲基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯，IPDI)、氫化或部分氫化MDI([H]12MDI(氫化)或[H]6MDI(部分氫化))、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、二-和四亞烷基二苯甲烷二異氰酸酯。

【0045】 具有兩個不同反應性之NCO基之較佳二異氰酸酯，係選自芳香族、脂族或脂環族二異氰酸酯之群組。亦可能包括至少部分寡聚二異氰酸酯例如脲基甲酸酯(allophanate)、羰二鹽亞胺，來自二異氰酸酯之二縮脲縮合物，例如來自HDI、MDI、IPDI或其他異氰酸酯。可使用脂族或芳香族異氰酸酯之混合物。更佳為使用芳香族二異氰酸酯。

【0046】 基於TPU之總重量，該熱熔膠在較佳具體實施例中含有從5至40重量%之異氰酸酯。在更佳具體實施例中，異氰酸酯之含

量為從10至30重量%，以及在最佳具體實施例中為從10至25重量%。

【0047】 根據本發明之TPU可視需要包含擴鏈劑。根據本發明之擴鏈劑係一種具有特殊、唯一定義分子量，具有分子量小於250克/莫耳之短鏈有機分子，並且為具技術者所習知。示例性化合物已揭示於例如「聚胺基甲酸酯手冊」，David Randall和Steve Lee編輯之第448頁附錄1中，John Wiley and Sons 2002出版。示例性化合物為烷烴二醇，例如1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇或類似二元醇，其可被烷基、環烷基、苯基或乙醚等基團所取代。這些擴鏈劑非為寡聚或聚合物。在其他較佳具體實施例中，該TPU基本上無擴鏈劑。

【0048】 該TPU可進一步含有聚醚多元醇例如聚(乙二醇)、聚(丙二醇)或聚(四亞甲基二醇)。聚醚多元醇為具技術者所習知，以及示例性化合物已揭示於例如「聚胺基甲酸酯手冊」，David Randall和Steve Lee編輯之第6章中，John Wiley and Sons 2002出版。

【0049】 在進一步較佳具體實施例中，該TPU基本上無聚醚多元醇。此外，在一較佳具體實施例中，該TPU基本上無聚醚多元醇和擴鏈劑。

【0050】 製造TPU之方法為該技術領域所習知，並且可進行於任何可被加熱之反應容器內。在一典型製程中，將多元醇成分一起混合成為熔體，並視需要乾燥所形成之組成物，以及選擇性地施予真空直至含水量低於250 ppm。接著將異氰酸酯加至該多元醇混合物，以及使此混合物進行反應。該領域技術人員已知如何測定可完成此反應之溫度和時間。可於溶劑內製成TPU，但此並非優先選項，因為在利用TPU作為熱熔膠之前必須先移除該溶劑。

【0051】 該TPU之分子量(M_n)較佳為5,000至40,000克/莫耳，更佳為10,000至30,000克/莫耳。

【0052】 根據本發明之熱熔膠必須包含至少一種上述所揭示之TPU。根據本發明之黏膠組成物較佳為包含50至99.9重量%之根據本發明之TPU。該組成物更佳為包含60至95重量%之TPU，最佳為含有75至90重量%。

【0053】 其可包含該技術中已知之其他添加物。名詞「添加物」包括染料、填料(例如矽酸鹽、滑石粉、碳酸鈣、黏土或碳黑)、觸變劑(例如膨潤土、焦化矽酸、尿素衍生物、原纖化或漿粕短纖維)、色糊及/或色素、導電添加物(如導電碳黑或過氯酸鋰)、增塑劑、增黏劑、不同於根據本發明之TPU之其他熱塑性聚合物、安定劑、助黏劑、流變助劑、蠟油以及其任何組合。

【0054】 基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至50重量%之添加物。在更佳具體實施例中，包含5至40重量%，最佳為10至25重量%。

【0055】 根據本發明之熱熔膠組成物可包含增黏劑，舉例如衍生自松脂酸、松脂酸酯、其他松香酯之樹脂，聚萜烯樹脂、萜烯/酚醛樹脂、苯乙烯化萜烯、聚- α -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯-酚醛或脂環族、芳香族或芳香/脂環族碳氫樹脂或苯並呋喃茚樹脂，或衍自低分子量聚醯胺之樹脂。這些增黏樹脂可視需要含有OH基以改善其不同成分之相容性。

【0056】 基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至50重量%的至少一種增黏劑。在更佳具體實施例中，包含5至40重量%，最佳為10至25重量%。

【0057】 根據本發明之熱熔膠組成物可包含不同於根據本發明之TPU之其他熱塑性聚合物。這些包括，但不侷限於EVA、橡膠型聚合物、苯乙烯共聚物、聚酯共聚物、聚碳酸酯、聚醯胺、丙烯酸以及熱塑性聚胺基甲酸酯。

【0058】 基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至50重量%之至少一種不同於根據本發明之TPU的其他熱塑性聚合物。在更佳具體實施例中，包含5至40重量%，最佳為10至25重量%。

【0059】 基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至50重量%之至少一種填料。在更佳具體實施例中，包含5至40重量%，最佳為10至25重量%。

【0060】 根據本發明之熱熔膠組成物可包含增塑劑，其條件為這些增塑劑不會干擾該黏膠之熱熔性能一例如鄰苯二甲酸酯、苯甲酸酯、蔗糖酯和磺醯胺。藉由實例可被提及者為液態鄰苯二甲酸增塑劑，其係基於芳香酯之增塑劑，舉例如苯甲酸之酯，亦或固態增塑劑例如酞酸二環己酯、環己烷二甲醇二苯甲酸酯等。亦適合使用其他增塑劑例如醋酸異丁酸蔗糖酯、鄰-/對-甲苯磺醯胺或N-乙基-鄰-甲苯磺醯胺。

【0061】 基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至50重量%之增塑劑。在更佳具體實施例中，包含5至40重量%，最佳為10至25重量%。

【0062】 可使用不同成分之安定劑例如抗氧化劑、紫外線安定劑、水解安定劑。這些成分之實例為高分子量之立體受阻酚、含硫和含磷酚或胺。此包括立體受阻酚類、多官能基酚類、硫醚、經取

代苯并三唑、受阻二苯甲酮及/或立體受阻胺。水解安定劑之實例包括寡聚及/或聚合脂族或芳香族碳二亞胺。此類成分可市面購得以及為具技術者所習知。

【0063】 基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至10重量%之安定劑。在更佳具體實施例中，包含0.2至5重量%，最佳為0.5至3重量%。

【0064】 作為助黏劑，較佳為使用單聚、寡聚或聚合形式之有機官能基矽烷。基於組成物之總重量，根據本發明之熱熔膠組成物較佳為包含0.1至10重量%之助黏劑。在更佳具體實施例中，包含0.2至5重量%，最佳為0.5至3重量%。

【0065】 可藉由技術中習知的方法製造該助黏劑。製造根據本發明之TPU之後，將其與不同成分和添加物混合。其可於任何已知裝置中進行，例如批式反應器、擠壓機、混合機、捏合機或類似機器。在與異氰酸酯反應之前，亦可將一些成分加入該聚酯多元醇，但條件為該添加物之官能性材料不干擾多元醇和異氰酸酯間的反應。

【0066】 根據本發明之黏膠係一種熱塑性非反應性熱熔膠。以過量之多元醇成分製成此組成物，該TPU基本上無未反應和單體異氰酸酯。因而可減少使用有害黏膠之危險。當冷卻時，該黏合層將形成黏結力和附著力。由於不需化學交聯以形成完全之黏著鍵結，因此可改善產品與此熱熔膠黏合過程之容易度。

【0067】 根據本發明之熱熔膠組成物可以任何用於一般TPU之已知方法被施用至一基板。

【0068】 此外，根據本發明之熱熔膠組成物可依照下列方法被

施用至一基板，其步驟包含

- 1) 在加熱容器內，於不攪拌或剪切下熔化該熱熔膠組成物；
- 2) 經由齒輪或活塞泵將步驟1)之該熱熔膠組成物泵入通過一加熱軟管；以及
- 3) 經由一噴嘴、滾筒或噴頭將該熱熔膠組成物施用於該基板上。

【0069】 步驟1)中之熔解溫度較佳為低於160℃，更佳為低於150℃。

【0070】 本發明之黏膠可被用於一般施用熱熔膠之全部領域。由於本發明黏膠之性質，其特別有用於裝訂、木材黏接、扁平層壓、軟質包裝、成型包裝、封邊、紡織貼合、低壓模塑，以及鞋類。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

實例

【0071】 本發明係運用下列之測量方法。

TPU之製備

【0072】 將聚酯多元醇和Irganox 1010稱重放入玻璃燒瓶內，然後在機械攪拌下加熱至120℃。密封該燒瓶，然後經由真空泵施予1小時之真空(壓力2-5毫巴)以移除水分。加入MDI片，以及容許其於130℃下與羥基反應。接著以紅外線光譜觀察其反應直至於2200 cm^{-1} 之NCO吸收光譜消失為止。

熔點和T_g

【0073】 此係利用能測量至 $\pm 0.01\text{mg}$ 的微量天平以及Mettler Toledo TA儀器Q100/Q1000示差掃描熱析儀(DSC)進行測定。利用鈹標準液校準DSC。將10至15 mg樣本稱重放入鋁DSC盤內，然後將蓋子牢牢地固定。使用前將DSC腔室內之溫度設定在 40°C 。將樣本盤和對照盤(空白)置入DSC槽腔室內。以每分鐘 15°C 之冷卻速度將溫度降低至 -50°C 。將溫度維持在 -50°C ，然後以每分鐘 5°C 之加熱速度升高至 150°C 。從熱流中之反折獲得其 T_g ，同時從熱流中之峰值獲得其 T_m 。

分子量之測定

【0074】 在相同色譜分析條件下，藉由凝膠滲透層析儀(GPC)分析各別化合物/組成物之分子量和莫耳質量分佈。將受測樣本溶解於N,N-二甲基乙醯胺，然後各別之經製備樣本溶液通過 $0.20\ \mu\text{m}$ 針式過濾器過濾入分析樣本瓶內。藉由利用以N,N-二甲基乙醯胺/LiCl為透析液之Styragel 管柱之GPC分離技術之液相層析法以及於 80°C 測定之折射率分析該經製備樣本溶液。用於測定受測物質之數均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)，係基於以聚苯乙烯標準液所進行之外部校準。

熔融黏度

【0075】 利用具有型號106溫度控制器和Thermosel裝置以黏度標準油校準之型號RVDV-1+布氏黏度計測定其熔融黏度。將10至12克黏膠稱重放入一可拋棄式鋁黏度計管內。將該管插入黏度計內，然後於 160°C 維持30分鐘等待其平衡。將預熱的27號轉子插入該黏膠，以及於 160°C 容許其轉動30分鐘；根據所測得之黏度範圍改變其轉動速度。然後測定其於 160°C 之初始黏度V1。

熱安定性

【0076】 樣本於160 °C(± 1°C)之恒溫於黏度計內被保持6小時。然後測定於160°C之黏度V2，以及依照下式計算其於6小時期間之黏度變化：

$$\text{變化}\% = [(V2-V1) / V1] \times 100$$

開放時間

【0077】 預加熱黏膠至160°C，以及利用一預加熱金屬塗料塊將150μm之厚膜施用至中密度纖維板(MDF)。其時間設定於t=0。在5至10秒之間隔時間，以指壓於紙張表面之方式將一紙條貼近黏膠而使其接觸黏膠。數分鐘之後，移開該紙條。開放時間極限發生於當在不適當弄潮該紙張時，黏膠並未造成紙張之撕裂。

黏著力

【0078】 在160°C之烘箱內將TPU加熱30分鐘，然後以一金屬塗料塊(25 mm寬x 0.25 mm厚)將其製成薄膜。該薄膜然後於室溫下放置三天。於三天之後，將一膠條(長度10 cm)放置於兩張相同尺寸之紙條之間。於180°C下將一木板預熱2分鐘，然後將該樣本放置木板上於180°C之烘箱內放置1分鐘。然後從烘箱內移除該木板和樣本，以及將2公斤之滾筒施加於該樣本上。該樣本於室溫下靜置三天，然後撕離該兩片紙使其暴露出膠條。若膠條完全被其餘紙張所覆蓋(三次測量之平均值)時，可獲得100%之黏著力。該紙料為130gsm交錯紋理、被塗層及印刷。

半結晶聚酯A1、己二醇和己二酸共聚物， M_n = 4065克每莫耳， T_m = 55 °C

半結晶聚酯A2、二乙二醇和十四烷酸共聚物， M_n = 3740克每莫耳，

$T_m = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

半結晶聚酯A3、己二醇、己二酸和對苯二甲酸共聚物， $M_n = 3815$ 克每莫耳， $T_m = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$

非結晶聚酯B1，二乙二醇、己二酸和間苯二甲酸共聚物， $M_n = 1910$ 克每莫耳， $T_g = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$

非結晶聚酯B2，乙二醇、新戊二醇、癸二酸和間苯二甲酸共聚物， $M_n = 1875$ 克每莫耳， $T_g = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$

非結晶聚酯B3，二乙二醇和酞酸酐共聚物， $M_n = 568$ 克每莫耳

1,4-丁二醇

1,12-十二烷二醇

4,4' MDI

Irganox[®] 1010(抗氧化劑)

【0079】 在此實例中，與重量%有關之%係基於總組成物。

TPU1(本發明) $\text{NCO}/\text{OH} = 0.83$

A1 24.9%

B1 29.6%

B3 29.6%

MDI 15.4%

Irganox 1010 0.5%

TPU2(本發明) $\text{NCO}/\text{OH} = 0.91$

B1 48.9%

B3 32.0%

MDI 18.6%

Irganox 1010 0.5%

TPU3(本發明) $\text{NCO/OH} = 0.83$

A2 25.0

B1 9.9%

B2 19.8%

B3 29.7%

MDI 15.1%

Irganox 1010 0.5%

TPU4(本發明) $\text{NCO/OH} = 0.83$

A3 25.0

B1 9.9%

B2 19.8%

B3 29.7%

MDI 15.1%

Irganox 1010 0.5%

TPU5(本發明) $\text{NCO/OH} = 0.87$

A1 24.9%

B1 29.5%

B3 29.5%

MDI 15.6%

Irganox 1010 0.5%

TPU C1(比較)，Pearlbond® D12C75, Lubrizol

TPU C2(比較)，Sheenthane® AH-780L, 台灣欣順股份有限公司

材料	熔融黏度(mPas)	黏度變化(+/-%)
TPU 1	24,275	-2.2
TPU 2	74,500	-1.5
TPU 3	17,500	-2.9
TPU 4	20,550	-1.8
TPU 5	13,835	-6.8
TPU C1	281,000	-84
TPU C2	102,000	-74

材料	開放時間(s)	黏著力(%)
TPU 5	90	100
TPU C2	10	35

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種包含熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之熱熔膠組成物，
其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物包含
至少一聚酯多元醇；以及
至少一聚異氰酸酯；
之反應產物，其中聚異氰酸酯之 NCO 基對聚酯多元醇之 OH 基
之莫耳比例為小於 0.95:1；
其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之黏度於 160°C 為 1,000 至
100,000 mPas；
其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物為熱安定性，以及
其中該熱安定性被定義為與熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物於 160
°C、6 小時後之初始黏度比較，其黏度變化低於±10%，
其中該至少一聚酯多元醇包含
 - a) 至少一半結晶聚酯多元醇，其具有40至150°C之熔點(T_m)，以
及
 - b) 至少一非結晶聚酯多元醇。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中
該至少一非結晶聚酯多元醇 b) 包含
 - c) 具有小於750克/莫耳數均分子量(M_n)之非結晶聚酯多元醇；
以及
 - d) 具有至少750克/莫耳數均分子量(M_n)之非結晶聚酯多元醇。
3. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中該至少
一聚酯多元醇包含一鄰苯二甲酸酯。

4. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物具有從 5,000 至 40,000 克/莫耳之數均分子量(M_n)。
5. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之總重量，該組成物包含從 5 至 50 重量%之化合物 a)。
6. 根據上述申請專利範圍第 2 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之總重量，該組成物包含從 5 至 50 重量%之化合物 c)。
7. 根據上述申請專利範圍第 2 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物之總重量，該組成物包含從 10 至 60 重量%之化合物 d)。
8. 根據上述申請專利範圍第 7 項所述之熱熔膠組成物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物包含
10 至 30 重量%之化合物 a)；
10 至 40 重量%之化合物 c)；
10 至 40 重量%之化合物 d)；以及
10 至 25 重量%之該至少一聚異氰酸酯，其係基於該熱塑性共聚物之總重量。
9. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該組成物之總重量，該熱熔膠組成物包含 50 至 99.9 重量%之該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物。
10. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該

組成物之總重量，該熱熔膠組成物包含 0.1 至 50 重量%之添加物。

11. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該組成物之總重量，該熱熔膠組成物包含 0.1 至 50 重量%之至少一種選自增黏劑、填料、增塑劑和其他熱塑性聚合物，其不同於該熱塑性聚胺基甲酸酯共聚物，或其組合之化合物。
12. 根據上述申請專利範圍第 1 項所述之熱熔膠組成物，其中基於該組成物之總重量，該熱熔膠組成物包含 0.1 至 10 重量%之至少一種選自安定劑和助黏劑，或其組合之化合物。
13. 一種施用根據申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述之熱熔膠組成物至一基板之方法，其步驟包含
 - 1) 在加熱容器內，於不攪拌或剪切下熔化該熱熔膠組成物；
 - 2) 經由齒輪或活塞泵將步驟 1) 之該熱熔膠組成物泵入通過一加熱軟管；以及
 - 3) 經由一噴嘴、滾筒或噴頭將該熱熔膠組成物施用於該基板上。
14. 一種根據申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述之熱熔膠組成物於裝訂、木材黏接、扁平層壓、軟質包裝、成型包裝、封邊、紡織貼合、低壓模塑，以及鞋類之用途。