



[12] 发明专利申请公开说明书

C09J 3/14

C08J 3/20

C09J 5/06

[11] CN 87 1 07057 A

CN 87 1 07057 A

[43] 公开日 1988 年 7 月 6 日

[21] 申请号 87 1 07057

[22] 申请日 87.10.22

[30] 优先权

[32] 86.10.23 [33] DE [31] P3636023.6

[71] 申请人 德国阿托切姆有限公司

地址 联邦德国波恩

[72] 发明人 卡尔·海恩茨·哈彼尔特

赫尔穆特·尼普夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 任宗华 林伯楠

[54] 发明名称 热塑性聚合物

[57] 摘要

用于熔融涂敷的热塑性热熔胶颗粒,该颗粒带有熔点为 45℃ 至 85℃ 的石蜡涂膜,按聚合物重量计,其最多用量为 5% (重量)。涂膜中含有抗氧化剂。本发明还涉及一种制备该热熔胶颗粒的方法并涉及其作为热熔涂敷热封合的应用。

881A03810 / 23-73

1. 一种含有抗氧化剂的热塑性聚合物，其中

- (a) 该热塑性聚合物是用于熔融涂敷的热熔胶颗粒；
- (b) 该颗粒带有熔点为 45°C 至 85°C 的石蜡涂膜，用量按聚合物重量计最高为 5%（重量）及
- (c) 涂膜中含有抗氧化剂。

2. 一种制备权利要求 1 中定义的热塑性聚合物的方法，其中，将热熔胶聚合物颗粒在混合容器中，于高于石蜡熔点温度而低于热熔胶软化点的温度下与用量足以形成涂膜而最多为 5%（按聚合物重量计）的石蜡和原本已知的热熔胶用抗氧化剂相混合并在混合同时使颗粒冷却，石蜡熔点为 45°C 至 85°C 。

3. 权利要求 2 的方法，并于在混合过程之后还有干燥过程并进行搅拌。

4. 权利要求 1 至 3 的一项或几项权利要求所定义的热塑性聚合物作为熔融涂敷热封合的热熔胶的应用。

5. 权利要求 4 定义的热熔照相凹版印刷的应用。

热 塑 性 聚 合 物

本发明涉及一种含有抗氧化剂的热塑性聚合物、它的制备方法及其应用。

聚酰胺、聚酯、聚氨酯和聚酰胺醚酯 (polyetheresteramids) 等热塑性聚合物广泛用于不同领域。使用过程中, 这些聚合物受光和/或空气的作用。结果使它们褪色并由于温度的影响而使它们的机械性能变坏。为了避免这些不足之处, 而向这些聚合物中添加抗氧化剂 (见 DE-B-1 1 1 1 3 7 6)。

为便于进一步加工而向这类热塑性聚合物中添加加工助剂, 尤其是在注塑机等中, 这些是已知的。在 GB-A-8 1 2 6 1 3 中, 为此目的而建议添加蜂蜡并指出石蜡等有效的加工助剂是不适用的 (GB-A-8 1 2 6 1 3, 等 2 页 1 6 行)。

所谓热熔胶是一种特殊的热塑性聚合物。这些聚合物可以是聚酰胺、聚酯、聚氨酯、聚酰胺醚酯、聚烯烃及乙烯/醋酸乙烯共聚物。它们广泛用于热封合和不同类型材料的热熔粘合, 尤其用于纺织领域。例如, 在 DE-C-5 9 4 2 3 3 以及在 DE-A-1 9 3 9 7 5 8、2 3 2 4 1 5 9、2 3 2 4 1 6 0、2 4 3 6 4 3 0、2 5 3 4 1 2 1、3 2 4 7 7 5 5 和 3 3 1 5 5 2 9 中均叙述了这类热熔胶。对这类应用来说, 一般将热熔胶生产成为颗粒, 然后再根据具体用途作进一步加工。热熔照相凹板印刷是这类热熔胶颗粒的一项特定应用。例如, 在《Adhesives Age.》(1981年12月, 第23页) 中叙述了该方法。根据该方法, 将热熔胶颗粒熔融并用照相凹板印刷辊

将其按可目见菌落状施涂于一种需用热熔胶涂敷的基体上，最好是涂敷在一条纺织材料上。将此用热熔胶按可目见菌落状如此涂敷的纺织材料经热封合而与其它基体（特别是其它纺织材料）紧紧粘合在一起。

如上所述，当热熔胶颗粒用于熔融涂敷时，会出现褪色和机械性能变差，这是使用现有技术水平的抗氧化剂所不能完全避免的。而且会形成不良的表皮，这对涂敷过程有影响，特别影响热熔照相凹板印刷过程。对其它用辊等施涂的熔融涂敷也会出现这类对使用的影晌。

本发明的目的是要避免这种影响。已知发现，按一种异常简单和广泛的方法，如果热熔胶颗粒上涂有一层石蜡膜，即使该目的成为可能。尽管从上述已给现有技术认为石蜡不适用于改善热塑性聚合物的加工性能。

因此，本发明的主旨是一种含有抗氧化剂的热塑性聚合物，其中：

（a）热塑性聚合物是用作熔融涂敷的热熔胶颗粒；

（b）该颗粒涂有一层石蜡膜，熔点为 45°C 至 85°C ，其用量高达 5%（重量）（以聚合物为基准计）；以及

（c）抗氧化剂存在于薄膜涂层中。

按现有技术使用的上述聚合物，尤其是聚酰胺，聚酯和聚酰胺醚酯均可用作热塑性热熔胶。按已知方法使热熔胶的熔融范围适合于所需用途。当然应使用低熔点热熔胶来粘合温敏性基体。此方面内容，可参考上文提及的几项该领域的专利。

本发明的主要特征在于，颗粒上涂有一层石蜡膜，熔点为 45°C 至 85°C 。石蜡用量的下限由颗粒尺寸及成粒形状等因素和须完全将颗粒基本涂膜这一要求所决定。在颗粒熔融之后，石蜡也以异常圆满的方式在熔体的表面形成一层膜，由此而保护其免受空气作用。以聚合物重量计，用量的下限一般约为 0.1%，以约为 0.5% 为佳。其上限用量

基本不限。但不必要的过量很不经济，也是不需要的，因为石蜡不会起粘合作用。因此，上限用量以约3%为佳，最好为约2%（重量）。

选择石蜡的熔点应使其远在室温以上，以使涂膜即使在较高温度下贮存和运输时也不被破坏。石蜡的熔点应远低于热熔胶的软化点，约可低10℃，以便能用熔融的石蜡涂敷该颗粒。当石蜡的熔点高于50℃时，可达到适宜的结果。另一方面，石蜡熔点上限为70℃，尤其是为60℃较佳。使用熔点为约55℃的普通市售石蜡已获得优良的结果。可使用市售石蜡，使用精制类型的较为适宜（饱和烃混合物）。

依据本发明使用的抗氧化剂也就是根据热塑性聚合物包括热熔胶的现有技术水平所使用的那些抗氧化剂，其实例有卤盐、磷盐（亚磷酸盐）、金属盐和硫化物等无机物及芳族氧化合物（如 Irganox 1010[®]）和芳族氮化合物（如 Irganox 1098[®]）等有机化合物。

在缩聚反应期间按现有技术水平添加的抗氧化剂必须具有适宜的热稳定性。当按现有技术水平使用热不稳定性抗氧化剂时，是将它们撒在颗粒上。同时，它们不应使颗粒的倾倒性具有不良影响。扬撒工艺的主要缺陷是在包装、运输、贮存和使用过程中会出现分层，也就是说撒上的抗氧化剂会分离。而用本发明的方法则不会出现这些缺陷并可使用热不稳定的抗氧化剂。

根据本发明，如果在涂膜中存在有一种或几种抗氧化剂，则可达到极好的效果。当然还可在聚合物自身中含有制备聚合物中按已知方法使用的那些抗氧化剂。抗氧化剂的用量与按现有技术水平的使用量相当并可在0.01%至3%（重量）范围内适当减量（按聚合物重量计）。适宜的下限为约0.05%，而以约0.1%（重量）为佳。适宜的上限为约2%（重量），而以约1%（重量）为佳。抗氧化剂相当均匀地

分散在石蜡涂膜中。如果在石蜡中不溶，则以良好分散的形式存在。这可由下述制备工艺来实现。

本发明的另一主旨是一种制备上述热塑性聚合物的方法，其中，在混合容器中将一种热熔胶聚合物颗粒与一定量石蜡相混合，石蜡应足以形成一层涂膜，其含量按聚合物重量计最高为 5 %（重量）且熔点为 45 °C 至 85 °C。在石蜡熔点温度以上而在热熔胶颗粒软化点以下的温度下将该颗粒与原本已知的热熔胶的抗氧化剂相混合，并在过程进行的同时使颗粒冷却。

对此方法来说，需要使热熔胶颗粒干燥。

在预先混合过程中，极圆满地将石蜡膜涂敷在颗粒上而使以后的熔融使用中，极大程度地避免了热熔胶退色和皮质形成。

如果在热熔胶颗粒上涂敷石蜡膜的同时，混合容器中存在有水分，则在混合过程之后及冷却过程期间和其后经干燥使其适当脱除。将混合容器置于减压条件下可很容易地实现水分脱除。为使颗粒上的涂膜达到基本完全，上述混合过程至少进行约 0.5 小时较为适宜。混合过程至少进行 1 小时更为适宜。混合过程的持续时间的上限主要由经济观点来确定。不必要的混合时间延长当然是不经济的。因此，混合时间应不超过 4 小时较为适宜，3 小时较好，不超过 2 小时更佳。对冷却和干燥过程而言，这种看法同样有效。在室温下进行冷却，然后在此温度下出料。可利用任何工厂中现有的减压条件，诸如最高 50 毫巴，甚至最高为 10 毫巴的压力条件。

本发明的再一主旨是根据上述方法制备和所述的热塑性聚合物，对于需要粘合在一起的基材的熔融涂敷的应用，尤其是对于热熔照相凹版印刷的应用（以纺织品印刷为佳）。

实施例：

在普通市售转鼓干燥器中，将湿聚酰胺热熔胶（100公斤 Platamid[®] MX1794 一种含约30%（重量）己内酰胺、40%（重量）十二内酰胺和30%（重量）等摩尔量的六亚甲基二胺和癸烷二羧酸作为单体成分的共聚酰胺）与含1公斤 NaH_2PO_4 和1公斤市售充分精制的石蜡 DABMP 54 / 56 °C（WINTERSHALL 出售）的10公斤水悬浮液相混合并搅拌加热至65 °C。其后减压干燥（10毫巴）10小时。

冷却（同时搅拌）至室温后，将颗粒填入25公斤桶中。其后按下列内容对颗粒进行试验：

1. 热稳定性：

在一只铝锅中于230 °C下将颗粒熔融并在强制空气流中与氧保持接触（a）30分钟和（b）60分钟。然后将熔体冷却则固体质量明显增加，其值如下表所列。

2. 模拟运输条件后的热稳定性：

为此目的，将1公斤颗粒在一只普通市售振动筛上振动15分钟，然后进行上述第1项热氧化试验。

3. 石蜡试验

为此目的，用聚酰胺染料的醇溶液（Sudan 蓝在甲醇中的0.2%的溶液）处理颗粒5秒钟，然后用清洁的自来水进行洗涤。均匀涂敷在颗粒上的石蜡阻止了聚酰胺染色。

颜色与皮质形成的评价：

十： 未改变

十一： 稍有改变

一： 明显改变

实施例2和3：

按实施例 1 所述方法用石蜡和抗氧化剂处理实施例 1 中使用的热熔胶颗粒，形成一层石蜡涂层。用量见下表。

对比实例 I 至 VI：

用于对比实例的热熔胶颗粒与实施例 1 中所用相同。处理热熔胶所用的石蜡及抗氧化剂的用量见下表。处理类型的说明简写于表 1 的第 3 列中。标以“本发明”是指使用了实施例 1 的所用的方法，将一种或多种添加剂与热熔胶颗粒相混合。

标以“缩聚中添加”是指在进行制备热熔胶颗粒的缩聚反应之前或其间加入添加剂。用此方法不能在颗粒上形成类似于本发明的涂膜。

对比实例 I 至 N 的结果以及它们的稳定体系及方法列于下列表 1 中。

列于对比实例 VI 中的产品是由 H e n k e l (U . S . A .) 生产的并推荐为用于热熔照相凹版印刷的普通市售热熔胶。

由表 1 所列各值可见，本发明的实施例表明，对于相应的皮质形成和退色现象，有着优于现有技术水平的明显改进。

表 1

	添加剂	添加方法	制备后的热稳定性		模拟运输条件后		石蜡试验
			30分钟 颜色/皮质	60分钟 颜色/皮质	30分钟 颜色/皮质	60分钟 颜色/皮质	
实施例 1	1 % $\text{N}_a\text{H}_2\text{PO}_2$ 1 % 石蜡	本发明	+ / +	+ - / +	+ / +	+ - / +	均匀涂敷无颗粒粘污
实施例 2	1 % $\text{N}_a\text{H}_2\text{PO}_2$ 0.5 % 石蜡	本发明	+ / +	+ - / +	+ / +	+ - / +	均匀涂敷无颗粒粘污
实施例 3	0.5 % $\text{N}_a\text{H}_2\text{PO}_2$ 1.5 % 石蜡	本发明	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	均匀涂敷无颗粒粘污
对比实例 I	1 % 石蜡	本发明	+ - / +	- / -	+ - / +	- / -	类似于实施例 1 和 3
对比实例 II	1 % $\text{N}_a\text{H}_2\text{PO}_2$	本发明	+ - / +	+ - / -	+ - / +	- / -	
对比实例 III	1 % $\text{N}_a\text{H}_2\text{PO}_2$	缩聚中添加	- / +	- / -	- / +	- / -	无涂膜颗粒粘污
对比实例 IV	1 % IRCANOX 1010	缩聚中添加	+ - / +	+ - / -	+ - / +	+ - / -	类似于对比实例 II
对比实例 V	1 % $\text{N}_a\text{H}_2\text{PO}_2$	缩聚中添加	+ - / +	- / -	+ - / +	- / -	类似于对比实例 II
对比实例 VI	1 % 石蜡 约 1.5 % 石蜡	无名	+ / +	+ - / +	+ / +	+ - / +	类似于对比实例 II

在混合过程中，即在热熔胶颗粒上形成石蜡涂层时，可以适当添加少量溶有抗氧化剂的溶剂。用此方法可使抗氧化剂极好地分散在石蜡膜中。当然，溶剂不必或基本不必与热熔胶相溶。当使用常用的亚磷酸盐作为抗氧化剂时，可适当添加少量水，例如，为了在溶剂（此时是水）中形成尽可能浓的抗氧化剂溶液，需加水。

可由下述石蜡试验对如本发明定义的涂膜的形成进行试验。如果该试验，也就是用聚酰胺染色醇溶液处理颗粒后再用水处理基本使热熔胶颗粒的颜色发生明显变化，即表明形成了本发明的石蜡涂层。

本发明的热熔胶颗粒可含有常用的其他添加剂，如荧光增白剂、增塑剂和成核剂。

颗粒的粒径可在很大范围内变化并与本技术领域的常见粒径相当。一般颗粒至少在一维方向上至少达到 1 毫米。可使用圆柱形或椭球形颗粒或形状为平行六面体的颗粒，例如尺寸可为 $1.5 \times 1.5 \times 1.5$ 至 $3.5 \times 3.5 \times 3.5$ 毫米。