

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610156202.0

[51] Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C09J 109/00 (2006.01)
C08L 57/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月2日

[11] 公开号 CN 101210082A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 47/00 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

[22] 申请日 2006.12.31

[21] 申请号 200610156202.0

[71] 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

[72] 发明人 张会华 徐 健 王胜杰

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 王凤桐 董占敏

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

一种形成热熔胶的组合物和热熔胶以及它们的制备方法

[57] 摘要

一种形成热熔胶的组合物，该组合物含有主体树脂、增粘剂、粘度调节剂以及填料，其特征在于，该组合物还含有丁基橡胶及其衍生物中的一种或几种。本发明通过在形成热熔胶的组合物中加入了丁基橡胶及其衍生物中的一种或几种，大大增强了热熔胶的粘结强度，而且本发明提供的热熔胶在各种底材上均具有优良的粘结强度。

1、一种形成热熔胶的组合物，该组合物含有主体树脂、增粘剂、粘度调节剂以及填料，其特征在于，该组合物还含有丁基橡胶及其衍生物中的一种或几种。

2、根据权利要求1所述的组合物，其中，以组合物的总量为基准，所述主体树脂和丁基橡胶及其衍生物的含量为10-60重量%，所述增粘剂的含量为10-50重量%，所述粘度调节剂的含量为1-40重量%，所述填料的含量为5-30重量%；以所述主体树脂和丁基橡胶及其衍生物的总量为基准，丁基橡胶及其衍生物的含量为5-20重量%。

3、根据权利要求1所述的组合物，其中，所述丁基橡胶及其衍生物的重均分子量为 3×10^5 - 5×10^5 。

4、根据权利要求1、2或3所述的组合物，其中，所述丁基橡胶衍生物为卤化丁基橡胶。

5、根据权利要求1或2所述的组合物，其中，所述主体树脂为乙烯与醋酸乙烯共聚物，乙烯与丙烯酸甲酯共聚物，乙烯与丙烯酸共聚物，乙烯与乙基丙烯酸，苯乙烯和异戊二烯共聚物，苯乙烯和丁二烯共聚物，无定形 α 烯烴聚合物中的一种或几种；所述增粘剂为萜烯树脂和/或石油树脂；所述粘度调节剂为微晶蜡、聚乙烯蜡、石蜡中的一种或几种；所述填料为金属氧化物、碳酸盐、滑石粉、石墨粉中的一种或几种。

6、根据权利要求1所述的组合物，其中，所述组合物中还含有抗氧剂和/或增塑剂。

7、一种热熔胶，该热熔胶为一种组合物加热熔融后的产物，其特征在于，所述组合物为权利要求 1-6 所述的组合物。

8、权利要求 7 所述的热熔胶的制备方法，该方法包括将一种组合物加热熔融，其特征在于，所述组合物为权利要求 1-6 所述的组合物。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其中，该方法包括先将增粘剂加热熔融，再加入主体树脂、丁基橡胶及其衍生物以及抗氧化剂，然后加入粘度调节剂、填料以及增塑剂。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其中，该方法包括先将增粘剂加热熔融，然后在 135-200℃下保持 0.2-1 小时，再加入主体树脂、丁基橡胶及其衍生物以及抗氧化剂，加热熔融，降温至 150-200℃，保持 0.2-1 小时，然后加入粘度调节剂，填料以及增塑剂，在 150-180℃下保持 0.2-1 小时。

11、根据权利要求 8-10 所述的方法，其中，所述加热熔融在惰性气体保护下进行，所述惰性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气中的一种或几种。

一种形成热熔胶的组合物和热熔胶以及它们的制备方法

技术领域

本发明是关于一种形成热熔胶的组合物和热熔胶以及它们的制备方法。

背景技术

汽车上粘结灯具所用的胶粘剂由于长期处于颠簸、高低温变化等环境中，因此，要求其具有良好的粘结强度、延伸性、防水性、耐候性、耐腐蚀性等。

长期以来，汽车灯具用胶一直都是采用双组分环氧胶或反应型聚氨酯热熔胶（俗称“冷胶”）。这两种胶对金属灯具的粘接效果较好，但其缺点也很明显：施工工艺复杂、要求有专用的配套设备，生产成本低。

目前，汽车灯具用胶研究的较多的是热熔胶。热熔胶是一种受热熔融、常温固化，经涂布而将各种材料粘合在一起的胶。其具有热塑性，耐颠簸，可以反复受热熔化和常温固化，此过程可逆，热熔胶的化学物理性质不会因此而改变。热熔胶在受热成为熔融状态下即可涂布，常温固化即产生粘结强度，可反复使用，不会对环境产生污染，符合环保要求，有良好的发展前景。因此，采用热熔胶大大简化了施工工艺、无需专用配套设备，而且降低了生产成本。

例如，CN 1687280A 公开了一种新型热熔胶，其特征特征在于，其组分为：主体树脂 20-50%，增粘剂 20-50%，粘度调节剂 10-30%，凹土 2-40%，抗氧化剂 0.1-1%，其中，所述主体树脂是乙烯与醋酸乙烯共聚物 EVA，乙烯与丙烯酸甲酯共聚物 EMA，乙烯与丙烯酸共聚物 EAA，乙烯与乙基丙烯酸 EEA，苯乙烯和异戊二烯共聚物 SIS，苯乙烯和丁二烯共聚物 SBS，无定形 α 烯烃聚合物 APAO 中的任一种或多种组合而成；所述增粘剂为松香、聚合

松香、145 树脂、138 树脂、萘烯树脂、石油树脂或加氢石油树脂；所述粘度调节剂为石蜡、地蜡、聚乙烯蜡、费托蜡；所述凹土为原土或改性凹土：粘性凹土、增白凹土、酸化凹土；所述抗氧化剂为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚或四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

但是，上述热熔胶在用于汽车灯具粘合剂时，其粘结强度还不够，抗拉强度和延伸性不好，无法适应由外界温度变化或车体颠簸引起的粘合界面形变或开裂。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中热熔胶的粘结强度低的缺点，提供一种能形成粘结强度高的热熔胶的组合物和粘结强度高的热熔胶以及它们的制备方法。

本发明提供了一种形成热熔胶的组合物，该组合物含有主体树脂、增粘剂、粘度调节剂以及填料，其中，该组合物还含有丁基橡胶及其衍生物中的一种或几种。

本发明还提供了一种热熔胶，该热熔胶为一种组合物加热熔融后的产物，其中，所述组合物本发明提供的形成热熔胶的组合物。

本发明还提供了一种热熔胶的制备方法，该方法包括将一种组合物加热熔融，其中，所述组合物本发明提供的形成热熔胶的组合物。

本发明通过在热熔胶组合物中加入丁基橡胶及其衍生物中的一种或几种，大大增强了热熔胶的粘结强度，例如，本发明制得的热熔胶在底材为聚丙烯（PP）时，粘结强度均在 3.765 兆帕以上，而采用现有技术制得的热熔胶仅为 2.536 兆帕；本发明制得的热熔胶在底材为聚碳酸酯（PC）时，粘结强度均在 3.825 兆帕以上，而采用现有技术制得的热熔胶仅为 2.563 兆帕；本发明制得的热熔胶在底材为聚甲基丙烯酸树脂（PMMA）时，粘结强度均

在 4.469 兆帕以上，而现有技术制得的热熔胶仅为 2.651 兆帕。综上所述，本发明提供的热熔胶在各种底材上均具有优良的粘结强度。

具体实施方式

本发明所述形成热熔胶的组合物含有主体树脂、增粘剂、粘度调节剂以及填料，其中，该组合物还含有丁基橡胶及其衍生物中的一种或几种。

本发明所述主体树脂为本领域技术人员所公知。例如，可以是乙烯与醋酸乙烯共聚物（EVA），乙烯与丙烯酸甲酯共聚物（EMA），乙烯与丙烯酸共聚物（EAA），乙烯与乙基丙烯酸（EEA），苯乙烯和异戊二烯共聚物（SIS），苯乙烯和丁二烯共聚物（SBS），无定形 α 烯烃聚合物（APAO）中的一种或几种。所述主体树脂均可商购得到。

本发明所述丁基橡胶或其衍生物与所述主体树脂具有优良的相容性，丁基橡胶或其衍生物的加入能有效增强热熔胶的粘结强度。所述丁基橡胶及其衍生物的重均分子量为 3×10^5 - 5×10^5 ；所述丁基橡胶衍生物为卤化丁基橡胶。例如，可以是氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶等。所述丁基橡胶及其衍生物均可商购得到。

以组合物的总量为基准，所述主体树脂和丁基橡胶及其衍生物的含量为 10-60 重量%，优选为 10-50 重量%。以所述主体树脂和丁基橡胶及其衍生物的总量为基准，丁基橡胶及其衍生物的含量为 5-20 重量%，优选为 5-15 重量%。

本发明所述增粘剂为本领域技术人员所公知。例如，所述增粘剂可以是萜烯树脂和/或石油树脂。以组合物的总量为基准，所述增粘剂的含量为 10-50 重量%，优选为 10-40 重量%。

本发明所述粘度调节剂为本领域技术人员所公知。例如，所述粘度调节剂可以是微晶蜡、聚乙烯蜡、石蜡中的一种或几种。以组合物的总量为基准，

所述粘度调节剂的含量为 1-40 重量%，优选为 5-30 重量%。

本发明所述填料可以是常规各种用于热熔胶的填料。例如，所述填料可以是金属氧化物、碳酸盐、滑石粉、石墨粉中的一种或几种。以组合物的总量为基准，所述填料的含量为 5-30 重量%，优选为 5-25 重量%。

本发明所述组合物中还可以含有各种添加剂，例如，可以加入抗氧化剂以提高热熔胶抗氧化性能，所述抗氧化剂可以是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、苯基- β -苯胺中的一种或几种。以组合物的总量为基准，所述抗氧化剂的含量可以是 0.5-1 重量%。另外，还可以加入增塑剂，所述增塑剂可以进一步加强热熔胶的柔韧性以及弹性，使其不容易形变或开裂。所述增塑剂可以是邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二甲酯（DAP）、脂肪族矿物油、液体石蜡中的一种或几种。以组合物的总量为基准，所述增塑剂的含量可以是 0.5-15 重量%。

根据本发明的一种优选方式，以组合物的总量为基准，所述主体树脂和丁基橡胶及其衍生物的含量为 10-50 重量%，所述增粘剂的含量为 10-40 重量%，所述粘度调节剂的含量为 5-30 重量%，所述填料的含量为 5-25 重量%，所述抗氧化剂的含量可以是 0.5-1 重量%，所述增塑剂的含量可以是 0.5-15 重量%。以所述主体树脂和丁基橡胶及其衍生物的总量为基准，丁基橡胶及其衍生物的含量为 5-15 重量%。

本发明所述热熔胶为本发明提供的形成热熔胶的组合物形成的热熔胶。

本发明所述热熔胶的制备方法包括将本发明提供的形成热熔胶的组合物加热熔融，然后冷却即可。所述加热的温度可以是 130-230℃，加热的时间可以是 0.5-4 小时。

本发明所述热熔胶的制备中，形成热熔胶的组合物中各组分的加入顺序可以是任意顺序。例如，可以先将主体树脂加热熔融，再加入增粘剂、丁基橡胶及其衍生物、抗氧化剂、粘度调节剂、填料以及增塑剂。也可以是先将增

粘剂加热熔融，再加入主体树脂、丁基橡胶及其衍生物以及抗氧化剂，然后加入粘度调节剂、填料以及增塑剂。还可以先将粘度调节剂加热熔融，再加入其它组分。另外，所述增粘剂、主体树脂或粘度调节剂加热熔融时，可以部分加入后，加热熔融，也可以是全部加入熔融。为了使加入的各组分均匀分散，迅速熔融。本发明优选先将增粘剂加热熔融，再加入主体树脂、丁基橡胶及其衍生物以及抗氧化剂，然后加入粘度调节剂、填料以及增塑剂。所述加热过程中可以进行搅拌以使加热更加均匀。

为了减少热熔胶中的成分在加热过程中被氧化，本发明所述加热熔融优选在惰性气体保护下进行。所述惰性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气中的一种或几种。

进一步优选情况下，本发明按照下述工序进行热熔胶的制备：在惰性气体保护下将增粘剂加热熔融，然后在 135-180℃ 下保持 0.2-1 小时，加入主体树脂、丁基橡胶及其衍生物以及抗氧化剂，加热熔融，降温至 150-200℃，保持 0.2-1 小时，加入粘度调节剂，填料以及增塑剂，在 150-180℃ 下保持 0.2-1 小时后，出料，冷却即得。

下面通过实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

本实施例说明本发明提供的热熔胶组合物、热溶胶及它们制备方法。

将 10 重量份的微晶蜡和 10 重量份的聚乙烯蜡加入到带搅拌装置的三口烧瓶中，加热到 180℃ 熔融，0.5 小时后，然后加入 30 重量份的主体树脂 SIS (1105, 江苏东展化工有限公司)、5 重量份的丁基橡胶(265, EXXon Mobil)、10 重量份的石油树脂 (SU-100, 广州慧仁化工有限公司)、10 重量份的萘烯树脂 (T-110, 福建清流县香料厂)、0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，升温至 200℃，搅拌熔融 0.5 小时，再加入 15 重量份的氧化锌以及 9.5 重量

份的 DOP（分析纯，天津市元立化工有限公司），在 180℃ 的恒温油浴下进行加热，搅拌熔融，保持 0.5 小时，出料，冷却即得热熔胶 A1。

对比例 1

本对比例说明现有技术提供的热熔胶组合物、热熔胶及其制备方法。

将 10 重量份的微晶蜡和 10 重量份的聚乙烯蜡加入到带搅拌装置的三口烧瓶中，加热到 180℃ 熔融，0.5 小时后，然后加入 35 重量份的主体树脂 SIS（1105，江苏东展化工有限公司）、10 重量份的石油树脂（SU-100，广州慧仁化工有限公司）、20 重量份的萜烯树脂（T-110，福建清流县香料厂）、0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，升温至 200℃，搅拌熔融 0.5 小时，再加入 5 重量份的氧化锌以及 9.5 重量份的 DOP（分析纯，天津市元立化工有限公司），在 180℃ 的恒温油浴下进行加热，搅拌熔融，保持 0.5 小时，出料，冷却即得热熔胶 D1。

实施例 2

本实施例说明本发明提供的热熔胶组合物、热熔胶及它们制备方法。

将 10 重量份的石油树脂（SU-100，广州慧仁化工有限公司）、10 重量份的萜烯树脂（T-110，福建清流县香料厂）、30 重量份的主体树脂 SIS（1105，江苏东展化工有限公司）、5 重量份的丁基橡胶（265，EXXon Mobil）、0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、10 重量份的微晶蜡和 10 重量份的聚乙烯蜡、15 重量份的氧化锌以及 9.5 重量份的 DOP（分析纯，天津市元立化工有限公司），加入到带搅拌装置的三口烧瓶中，在 150℃ 的恒温油浴下进行加热，搅拌熔融，保持 3 小时，出料，冷却即得热熔胶 A2。

实施例 3

本实施例说明本发明提供的热熔胶组合物、热熔胶及它们制备方法。

将 30 重量份的主体树脂 SIS (1105, 江苏东展化工有限公司)、5 重量份的丁基橡胶 (265, EXXon Mobil)、0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚加入到带搅拌装置的三口烧瓶中, 在 200℃的恒温油浴下进行加热, 搅拌熔融 0.5 小时, 然后加入 10 重量份的石油树脂 (SU-100, 广州慧仁化工有限公司)、10 重量份的萜烯树脂 (T-110, 福建清流县香料厂) 降温至 180℃, 熔融搅拌 0.5 小时, 接着加入 10 重量份的微晶蜡和 10 重量份的聚乙烯蜡、15 重量份的氧化锌以及 9.5 重量份的 DOP (分析纯, 天津市元立化工有限公司), 0.5 小时出料, 冷却即得热熔胶 A3。

实施例 4

本实施例说明本发明提供的热熔胶组合物、热熔胶及它们制备方法。

将 10 重量份的石油树脂 (SU-100, 广州慧仁化工有限公司)、10 重量份的萜烯树脂 (T-110, 福建清流县香料厂) 加入到带搅拌装置的三口烧瓶中, 在 135℃的恒温油浴下进行加热, 搅拌熔融, 熔融后升温至 200℃, 保持 0.5 小时, 再加入 30 重量份的主体树脂 SIS (1105, 江苏东展化工有限公司)、5 重量份的丁基橡胶 (265, EXXon Mobil) 和 0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 搅拌熔融, 熔融后降温至 180℃, 保持 0.5 小时, 再加入 10 重量份的微晶蜡和 10 重量份的聚乙烯蜡, 15 重量份的氧化锌以及 9.5 重量份的 DOP (分析纯, 天津市元立化工有限公司), 搅拌熔融, 加热 0.5 小时后, 出料, 冷却即得热熔胶 A4。

实施例 5

本实施例说明本发明提供的热熔胶组合物、热熔胶及它们制备方法。

将 7 重量份的石油树脂、8 重量份的萜烯树脂加入到带搅拌装置的三口烧瓶中，在 135℃ 的恒温油浴下进行加热，搅拌熔融，熔融后升温至 200℃，保持 0.5 小时，再加入 15 重量份的 SBS（792，江苏东展化工有限公司）、17 重量份的 APAO（UT3280，燕山石化公司）、3 重量份的氯化丁基橡胶（265，EXXon Mobil）和 0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，搅拌熔融，熔融后降温至 180℃，保持 0.5 小时，再加入 10 重量份的微晶蜡和 5 重量份的聚乙烯蜡，15 重量份的氧化锌以及 4.5 重量份的 DOP，搅拌熔融，加热 0.5 小时后，出料，冷却即得热熔胶 A5。

实施例 6

本实施例说明本发明提供的热熔胶及其制备方法。

将 10 重量份的石油树脂、15 重量份的萜烯树脂加入到带搅拌装置的三口烧瓶中，在 135℃ 的恒温油浴下进行加热，搅拌熔融，熔融后升温至 200℃，保持 0.5 小时，再加入 25 重量份的主体树脂 SIS、5 重量份的丁基橡胶、20 重量份的 APAO（UT3280，燕山石化公司）和 0.5 重量份的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，搅拌熔融，熔融后降温至 180℃，保持 0.5 小时，再加入 10 重量份的微晶蜡和 10 重量份的聚乙烯蜡，15 重量份的氧化锌以及 4.5 重量份的 DOP，搅拌熔融，加热 0.5 小时后，出料，冷却即得热熔胶 A6。

实施例 7

按照实施例 4 的方法制备热熔胶，不同的是，所述加热熔融过程在氮气保护下进行。制得热熔胶 A7。

实施例 8

本实施例说明本发明实施例 1 制得的热熔胶 A1 的性能。

按照 GB7124-86 对实施例 1 制得的热熔胶 A1 进行拉伸剪切强度（粘结强度）测试，测试所选底材分别为聚丙烯（PP）、聚碳酸酯（PC）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），即在上述材料的表面进行粘结强度测试，分别得到粘结强度（拉伸剪切强度）。结果如表 1 所示。

对比例 2

本实施例说明现有技术制得的热熔胶的性能。

按照实施例 8 的方法对对比例 1 制得的热熔胶 D1 进行性能测试。结果如表 1 所示。

对比例 3

按照实施例 8 的方法对浙江省黄岩泰兴粘合材料厂生产的 8518 国泰牌车灯专用热熔胶 D2 进行性能测试。按照结果如表 1 所示。

对比例 4

按照实施例 8 的方法对韩国 Hamatite technical department 生产的 DH103 热熔胶 D3 进行性能测试。按照结果如表 1 所示。

实施例 9-14

按照实施例 8 的方法对实施例 2-7 制得的热熔胶 A2-A7 进行性能测试。结果如表 1 所示。

表 1

热熔胶来源	热熔胶编号	测试表面为 PP 时的粘结强度 (兆帕)	测试表面为 PC 时的粘结强度 (兆帕)	测试表面为 PMMA 时的粘结 强度 (兆帕)
实施例 1	A1	3.810	3.862	4.358
对比例 1	D1	2.536	2.563	2.651
对比例 3	D2	2.636	2.563	2.851
对比例 4	D3	3.221	3.123	4.330
实施例 2	A2	3.765	3.825	4.269
实施例 3	A3	3.850	3.905	4.460
实施例 4	A4	3.926	4.250	4.505
实施例 5	A5	3.955	4.298	4.531
实施例 6	A6	3.986	4.321	4.565
实施例 7	A7	3.990	4.361	4.587

从表 1 可以看出, 本发明实施例 1-7 制得的热熔胶 A1-A7 在底材为聚丙烯 (PP) 时, 粘结强度均在 3.765 兆帕以上, 而对比例 1 制得的热熔胶 D1 仅为 2.536 兆帕; 实施例 1-4 制得的热熔胶 A1-A5 在底材为聚碳酸酯 (PC) 时, 粘结强度均在 3.825 兆帕以上, 而对比例 1 制得的热熔胶 D1 仅为 2.563 兆帕; 实施例 1-5 制得的热熔胶 A1-A5 在底材为聚甲基丙烯酸树脂 (PMMA) 时, 粘结强度均在 4.469 兆帕以上, 而对比例 1 制得的热熔胶 D1 仅为 2.651 兆帕。因此, 本发明提供的热熔胶在各种底材上均具有优良的粘结强度。

实施例 1-4 制得的热熔胶 A1-A4 中, 热熔胶 A4 在各种底材上的粘结强度要高于热熔胶 A1-A3, 说明本发明优选的制备工序能提高热熔胶的粘结强度。

另外, 本发明制得的热熔胶 A1-A7 的粘结强度与对比例 3 和对比例 4 中商购得到的热熔胶 D2-D3 相比, 也明显要高。