(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110831993 A
(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201880045096.X

(22)申请日 2018.04.04

(30)优先权数据
62/512208 2017.05.30 US
62/516916 2017.06.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.01.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/025982 2018.04.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/222272 EN 2018.12.06

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
申请人 罗门哈斯公司

(72)发明人 李文文 郭银忠 M·陈

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
代理人 徐舒

(51)Int.Cl.
C08G 18/48(2006.01)
C08G 18/50(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/12(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
C08G 18/38(2006.01)
C09J 175/08(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

双组分无溶剂粘着剂组合物

(57)摘要

公开了包括异氰酸酯组分和异氰酸酯反应性的双组分无溶剂聚氨基甲酸酯粘着剂组合物，所述组合物包括：异氰酸酯组分，包括异氰酸酯封端的预聚物；和异氰酸酯反应性组分，包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇。还公开了用于形成层压结构的方法，所述方法包括：通过混合包括异氰酸酯封端的预聚物的异氰酸酯粘着剂组分和异氰酸酯反应性粘着剂组分形成粘着剂组合物，所述异氰酸酯反应性粘着剂组分包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇；将所述粘着剂组合物涂覆到第一衬底的表面；且使第二衬底的表面与所述第一衬底的所述表面上的所述粘着剂组合物接触，由此形成所述压结构。还公开了层压结构。

CN 110831993 A

1.一种双组分无溶剂粘着剂组合物,其包括:

异氰酸酯组分,包括异氰酸酯封端的预聚物;和

异氰酸酯反应性组分,包括:

羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂;

聚醚多元醇;

磷酸酯粘着促进剂;以及

任选地,基于生物的多元醇。

2.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述异氰酸酯反应性组分中的所述羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂为聚异氰酸酯与多元醇组分的反应产物。

3.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述聚异氰酸酯为4,4′-亚甲基二苯基二异氰酸酯。

4.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述多元醇组分包括选自由以下组成的组的至少一个:聚醚多元醇、聚酯多元醇或其混合物。

5.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的10%到90%。

6.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的20%到80%。

7.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述聚醚多元醇占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的4%到50%。

8.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述磷酸酯由三官能丙二醇、聚磷酸和聚异氰酸酯制成,所述磷酸酯的磷酸含量按所述磷酸酯的重量计小于3重量%。

9.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述磷酸酯粘着促进剂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的0.5%到15%。

10.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述磷酸酯粘着促进剂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的1%到5%。

11.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述基于生物的多元醇占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的0%到50%。

12.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述基于生物的多元醇为蓖麻油。

13.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为0.8到1.6。

14.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为1.0到1.5。

15.根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为

1.2到1.4。

16.一种层压结构，其包括根据任一前述或后续权利要求所述的双组分无溶剂粘着剂组合物。

17.一种用于形成层压结构的方法，其包括：

通过混合包括异氰酸酯封端的预聚物的异氰酸酯粘着剂组分和异氰酸酯反应性粘着剂组分形成粘着剂组合物，所述异氰酸酯反应性粘着剂组分包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇；

将所述粘着剂组合物涂覆到第一衬底的表面；且

使第二衬底的表面与所述第一衬底的所述表面上的所述粘着剂组合物接触，由此形成所述层压结构。

18.根据任一前述或后续权利要求所述的用于形成层压结构的方法，其中混合所述异氰酸酯粘着剂组分和所述异氰酸酯反应性粘着剂组分在存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为0.8到1.6时发生。

19.根据任一前述或后续权利要求所述的用于形成层压结构的方法，其中所述第一衬底和所述第二衬底各自独立地选自由以下组成的组：木质材料、金属材料、塑料材料、复合材料、纸质材料、织物材料，以及其两种或多于两种的组合。

双组分无溶剂粘着剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年5月30日提交的美国临时申请第62/512,208号和2017年6月8日提交的美国临时申请第62/516,916号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及无溶剂粘着剂组合物。更确切地说，本发明涉及用于层压结构中的双组分无溶剂聚氨基甲酸酯粘着剂组合物。所公开的粘着剂组合物包括：异氰酸酯组分，包括异氰酸酯封端的预聚物；和异氰酸酯反应性组分，包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇。所公开的粘着剂组合物呈现优于当前无溶剂粘着剂系统的改进特性，例如比当前系统更快固化、更快速的伯芳胺(“PAA”)分解、改进的抗油墨涂污性、对金属化膜更好的粘着性等。

[0004] 本发明进一步涉及用于形成层压结构的方法。更确切地说，所公开的方法包括：通过混合包括异氰酸酯封端的预聚物的异氰酸酯粘着剂组分和异氰酸酯反应性粘着剂组分形成粘着剂组合物，所述异氰酸酯反应性粘着剂组分包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇；将粘着剂组合物涂覆到第一衬底的表面；且使第二衬底的表面与第一衬底的表面上的粘着剂组合物接触，由此形成层压结构。

背景技术

[0005] 粘着剂组合物适用于广泛多种目的。举例来说，粘着剂组合物用于将衬底，例如聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、金属、纸或赛璐玢(cellophane)粘合在一起以形成复合膜，即层压物。粘着剂在不同的最终用途应用中的用途一般为已知的。举例来说，粘着剂可用于制造用于包装行业，尤其用于食品包装的膜/膜和膜/箔层压物。用于层压应用中的粘着剂或“层压粘着剂”可一般分为三种类别：基于溶剂、基于水和无溶剂。粘着剂的性能视类别和涂覆粘着剂的应用而改变。

[0006] 可涂覆高达100％固体且无有机溶剂或水性载剂的无溶剂层压粘着剂。因为在涂覆后不需要从粘着剂干燥有机溶剂或水，所以这些粘着剂可以高线速操作。溶剂类和基于水的层压粘着剂受到在涂覆粘着剂后可有效干燥且从层压结构中去除溶剂或水的速率的限制。出于环境、健康和安全原因，层压粘着剂优选含水或无溶剂。然而，无溶剂粘着剂通常遇到例如以下的问题：缓慢的粘合进展、缓慢的伯芳胺(“PAA”)分解、对金属表面的较低粘着性、油墨涂污，以及不良耐化学性和耐热性，尤其在其用于要求更高的应用中时。

[0007] 在无溶剂层压粘着剂的类别内，存在诸多种类。一种特定种类包含基于双组分聚氨基甲酸酯的层压粘着剂。通常，基于双组分聚氨基甲酸酯的层压粘着剂包含：第一组分，包括异氰酸酯封端的预聚物；和第二组分，包括多元醇。预聚物可通过使过量聚异氰酸酯与每分子含有两个或多于两个羟基的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇反应而获得。第二组分包括每分子含有两个或多于两个羟基的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇。两种组分以预定比率

组合，且随后涂覆于第一衬底(也称为“载体幅材(carrier web)”)上。随后，使第一衬底与第二衬底结合在一起以形成层压结构。可将额外衬底层添加到结构中，其中额外粘着剂组合物层位于每个连续衬底之间。随后，在室温或高温下固化粘着剂，由此使衬底粘合在一起。

[0008] 层压结构的进一步加工视粘着剂的固化速度而定。粘着剂的固化速度由其中层压衬底之间的机械粘合变得足以允许进一步处理(例如，切割层压膜)且层压物符合适用规定(例如，食品接触规定)所花费的时间指示。缓慢固化速度导致低转化效率。与传统含溶剂粘着剂相比，双组分无溶剂层压粘着剂呈现较弱初始粘合且切割需要等待更长时间。

[0009] 因此，需要具有改进的粘结强度、更快的固化速度、更快的PAA分解、更好的抗油墨涂污性以及改进的金属化膜粘着性的基于双组分无溶剂聚氨基甲酸酯的层压粘着剂组合物。

发明内容

[0010] 公开了双组分无溶剂聚氨基甲酸酯粘着剂组合物。在一些实施例中，无溶剂粘着剂组合物包含异氰酸酯组分，所述异氰酸酯组分包含异氰酸酯封端的预聚物。无溶剂粘着剂组合物进一步包含异氰酸酯反应性组分，所述异氰酸酯反应性组分包含羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇。包含羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇的异氰酸酯反应性组分与异氰酸酯组分反应以产生交联聚合物网络。当涂覆于层压结构中时，存在于异氰酸酯反应性组分中的磷酸酯官能团与金属化膜或聚合物膜上的反应性位点反应/错合以改进粘着性。

[0011] 在一些实施例中，羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂为聚异氰酸酯与多元醇组分的反应产物，其中多元醇组分过量存在。在一些实施例中，聚异氰酸酯可选自由以下组成的组：脂肪族聚异氰酸酯、环脂肪族聚异氰酸酯、芳香族聚异氰酸酯以及其两种或多于两种的组合。在一些实施例中，聚异氰酸酯可为单体异氰酸酯和单体异氰酸酯与聚异氰酸酯的掺合物。在一些实施例中，任选的基于生物的多元醇为蓖麻油。在一些实施例中，异氰酸酯组分和异氰酸酯反应性组分以100:50到100:70(异氰酸酯组分重量份比异氰酸酯反应性组分重量份)的混合比存在。

[0012] 相对于现有双组分无溶剂聚氨基甲酸酯粘着剂组合物，所公开的用于形成层压结构的粘着剂组合物和方法提供更快的固化和PAA分解、改进的抗油墨涂污性、更好的金属化膜粘着性、增强的箔粘着性、提高的耐化学性和耐热性，以及更期望的可处理性。所公开的粘着剂组合物适用于通常用于食品、医学和工业包装应用中的包括多个层压衬底的广泛范围的层压结构，包含层压金属化膜和一系列聚酯膜、聚烯烃膜。此外，所公开的粘着剂组合物通过使用含有仲羟基和伯羟基两个的组分来平衡固化和适用期特性。调整含有羟基的组分的官能性以调节与异氰酸酯组分的反应速率。

具体实施方式

[0013] 在一些实施例中，根据本发明的双组分无溶剂粘着剂组合物包含异氰酸酯组分和异氰酸酯反应性组分。

[0014] 异氰酸酯组分

[0015] 在一些实施例中，异氰酸酯组分包括异氰酸酯封端的预聚物。在一些实施例中，异氰酸酯封端的预聚物为聚异氰酸酯与多元醇组分的反应产物。在这个反应中，聚异氰酸酯过量存在，以便产生异氰酸酯封端的预聚物。如本文中所使用，“聚异氰酸酯”为含有两个或多于两个异氰酸酯基的任何化合物。举例来说，聚异氰酸酯包含二聚物、三聚物等。

[0016] 在一些实施例中，适用于根据本发明的合适聚异氰酸酯可选自由以下组成的组：脂肪族聚异氰酸酯、环脂肪族聚异氰酸酯、芳香族聚异氰酸酯以及其两种或多于两种的组合。如本文中所使用，“聚异氰酸酯”为含有两个或多于两个异氰酸酯基的任何化合物。举例来说，聚异氰酸酯可包含二聚物、三聚物等。“芳香族聚异氰酸酯”为异氰酸酯基键结到芳香族基的聚异氰酸酯且含有一个或多个芳香族环。“脂肪族聚异氰酸酯”不含有直接键结到芳香族环的异氰酸酯基或更好地定义为含有键结到脂肪族基的异氰酸酯基的异氰酸酯，所述脂肪族基可键结到其它脂肪族基、环脂肪族基或芳香族环(基团)。“环脂肪族聚异氰酸酯”为脂肪族聚异氰酸酯的子集，其中化学链为环结构。

[0017] 合适的芳香族聚异氰酸酯包含(但不限于)1,3-亚苯基二异氰酸酯与1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,6-甲苯基二异氰酸酯(“2,6-TDI”)、2,4-甲苯基二异氰酸酯(“2,4-TDI”)、2,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(“2,4′-MDI”)、4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(“4,4′-MDI”)、3,3′-二甲基-4,4′-联苯二异氰酸酯(“TODI”)和其两种或多于两种的混合物。合适的脂肪族聚异氰酸酯在直链或分支链亚烷基残基(例如六亚甲基二异氰酸酯(“HDI”)和1,4-二异氰酸酯基丁烷)中具有3个到16个碳原子或4个到12个碳原子。

[0018] 合适的环脂肪族聚异氰酸酯在亚环烷基残基中具有4个到18个碳原子或6个到15个碳原子。环脂肪族二异氰酸酯是指环结合和脂肪族结合的NCO基团，例如异佛酮二异氰酸酯(“IPDI”)、1,3/1,4-二异氰酸酯基环己烷1,3-/1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷和二异氰酸基二环己基甲烷(“H12MDI”)。

[0019] 合适的脂肪族和环脂肪族聚异氰酸酯包含(但不限于)环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、乙基环己烷二异氰酸酯、丙基环己烷二异氰酸酯、甲基二乙基环己烷二异氰酸酯、丙烷二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯、戊烷二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯、庚烷二异氰酸酯、辛烷二异氰酸酯、壬烷二异氰酸酯、壬烷三异氰酸酯(例如4-异氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(“TIN”))、癸烷二异氰酸酯和癸烷三异氰酸酯、十一烷二异氰酸酯与十一烷三异氰酸酯和十二烷二异氰酸酯与十二烷三异氰酸酯、异佛酮二异氰酸酯(“IPDI”)、六亚甲基二异氰酸酯(“HDI”)、二异氰酸酯基二环己基甲烷(“H12MDI”)、2-甲基戊烷二异氰酸酯(“MPDI”)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯/2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(“TMDI”)、降冰片烷二异氰酸酯(“NBDI”)、二甲苯基二异氰酸酯(“XDI”)、四甲基二甲苯基二异氰酸酯和二聚体、三聚体和其两种或多于两种的混合物。适用于根据本发明的额外聚异氰酸酯包含(但不限于)4-甲基-环己烷1,3-二异氰酸酯、2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰酸酯、异氰酸3(4)-异氰酸酯基甲基-1-甲基环己酯、异氰酸2-异氰酸酯基丙基环己酯、2,4′-亚甲基双(环己基)二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基-4-甲基-戊烷和其两种或多于两种的混合物。

[0020] 在一些实施例中，异氰酸酯组分的NCO含量为至少3％，或至少6％，或至少10％。在一些实施例中，异氰酸酯组分的NCO含量不超过25％，或18％，或14％。在一些实施例中，异

氰酸酯组分的NCO含量为3到25％，或6到18％，或10到14％。根据ASTM D2572测定NCO含量。在一些实施例中，异氰酸酯组分的粘度在25℃下为300mPa-s到40,000mPa-s、或500mPa-s到20,000mPa-s、或1,000mPa-s到10,000mPa-s，如通过ASTM D2196的方法所测量。

[0021] 在一些实施例中，待与聚异氰酸酯反应以形成异氰酸酯封端的预聚物的多元醇组分包括羟基官能度为二或大于二的多元醇。如本文中所使用，术语“羟基官能度”是指分子上的异氰酸酯反应性位点的数目。对于多元醇，平均羟基官能度通常为OH的总摩尔数除以多元醇的总摩尔数。在一些实施例中，官能度为二或大于二的多元醇选自由以下组成的组：聚酯多元醇、聚醚多元醇和其混合物。

[0022] 异氰酸酯组分可进一步包括所属领域中一般熟练的技术人员通常已知的其它成分。

[0023] 异氰酸酯反应性组分

[0024] 在一些实施例中，异氰酸酯反应性组分包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇。

[0025] 合适的羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂可通过聚异氰酸酯与多元醇的反应制备。在这个反应中，多元醇过量存在，以便产生羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂，换句话说，羟基与异氰酸酯基的化学计量比应高于1。适用于根据本发明的合适聚异氰酸酯包含(但不限于)芳香族聚异氰酸酯、脂肪族聚异氰酸酯、环脂肪族聚异氰酸酯和其两种或多于两种的组合。适用于制备根据本发明的羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂的合适多元醇包含(但不限于)聚醚多元醇、聚酯多元醇和其混合物。在一些实施例中，按异氰酸酯反应性组分的重量计，羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂于异氰酸酯反应性组分中的量为10wt％到90wt％、或20wt％到85wt％、或50wt％到80wt％。

[0026] 在一些实施例中，聚醚多元醇的羟基官能度为二或大于二(例如，二官能、三官能等)。在一些实施例中，根据ASTM D4274所测量，聚醚多元醇的羟基值为100mg KOH/g到400mg KOH/g。在一些实施例中，聚醚多元醇的数目平均分子量为100到3,000、200到2,500或350到1,500。在一些实施例中，根据ASTM D4878所测量，聚醚多元醇在25℃下的粘度为50cps到1000cps。适用于根据本发明使用的聚醚多元醇的市售实例包含以商标名VORANOL™ CP-450、VORANOL™ 220-260和VORANOL™ 220-110N出售的产品，各自可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)。在一些实施例中，聚醚多元醇进一步包括分子量小于300的三醇。适用于根据本发明使用的三醇的市售实例包含可购自西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)的三羟甲基丙烷(“TMP”)。在一些实施例中，按异氰酸酯反应性组分的重量计，聚醚多元醇于异氰酸酯反应性组分中的量为4wt％到50wt％或6wt％到40wt％。

[0027] 在一些实施例中，磷酸酯粘着促进剂包括基于磷酸酯的多元醇。在一些实施例中，基于磷酸酯的多元醇由三官能或二官能丙二醇、聚磷酸和聚异氰酸酯制成。在一些实施例中，按磷酸酯多元醇的重量计基于磷酸酯的多元醇的磷酸含量小于4重量％，或按磷酸酯多元醇的重量计磷酸含量为0.1重量％到3重量％，或按磷酸酯多元醇的重量计磷酸含量为1.5重量％到2.5重量％。在一些实施例中，基于磷酸酯的多元醇的粘度在25℃下小于40,000cps，或在25℃下小于30,000cps，如通过ASTM D2196的方法所测量。在一些实施例中，根据ASTM D4274所测量，基于磷酸酯的多元醇的羟基值为200mg KOH/g到350mg KOH/g。在一些实施例中，按异氰酸酯反应性组分的重量计，磷酸酯粘着促进剂于异氰酸酯反应性组分

中的量为0.5wt％到15wt％或1wt％到5wt％。用于制备合适磷酸酯粘着促进剂的技术的一个实例提供于下文本发明的实例中。

[0028] 在一些实施例中，基于生物的多元醇为蓖麻油或其它天然来源的油。适用于根据本发明使用的蓖麻油的市售实例包含可购自康宝公司(Campbell&Co.)的氨基甲酸酯级蓖麻油。在一些实施例中，按异氰酸酯反应性组分的重量计，基于生物的多元醇于异氰酸酯反应性组分中的量为0wt％到50wt％或15wt％到30wt％。

[0029] 在一些实施例中，一种或多种添加剂可任选地包含于粘着剂组合物中。合适添加剂的实例包含(但不限于)增粘剂、增塑剂、流变改性剂、粘着促进剂、抗氧化剂、填充剂、着色剂、表面活性剂、消泡剂、湿润剂、调平剂、溶剂和其两种或多于两种的组合。

[0030] 异氰酸酯反应性组分可进一步包括所属领域中一般熟练的技术人员通常已知的其它成分，例如额外多元醇、异氰酸酯等。

[0031] 在一些实施例中，存在于异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为0.8到1.6、或1.0到1.5、或1.2到1.4。异氰酸酯组分与异氰酸酯反应性组分按重量计的混合比可根据NCO基团与OH基团的所需比率来确定。在一些实施例中，最终粘着剂组合物中异氰酸酯组分与异氰酸酯反应性组分按重量计的混合比可为100:50到100:70、或100:60到100:66。

[0032] 在一些实施例中，异氰酸酯组分和异氰酸酯反应性组分可以包装制造和销售。在一些实施例中，异氰酸酯组分和异氰酸酯反应性组分可各自独立地制造和销售。

[0033] 层压物形成

[0034] 包括所公开的粘着剂组合物的层压物可通过混合粘着剂组合物的异氰酸酯和异氰酸酯反应性组分，且随后将所混合粘着剂组合物涂覆到膜来形成。如本文中所使用，“膜”为一个维度为0.5mm或更小且其它两个维度皆为1cm或更大的任何结构。“聚合物膜”为由聚合物或聚合物的混合物制成的膜。聚合物膜的组成通常为80重量％或更大重量％的一种或多种聚合物。

[0035] 举例来说，将所混合粘着剂层涂覆到第一衬底的表面。使包括所混合粘着剂组合物的第一衬底的表面与第二衬底的表面接触，且随后两个衬底穿过用于将外部压力施加到第一和第二衬底的装置，例如轧辊。涂覆设备中的这些辊布置通常在所属领域中已知。随后在室温(即大约25℃)达到50℃或更高的任何温度下固化所混合粘着剂组合物或使其固化。膜衬底的所涂覆粘着剂的涂层重量在一些实施例中为1.2g/m^2到3.5g/m^2，在一些实施例中为1.6g/m^2到3.0g/m^2。

[0036] 层压结构中的合适衬底包含膜，例如纸、编织和非编织织物、金属箔、聚合物膜以及金属涂布的聚合物膜。一些膜任选地具有如下表面，图像通过墨印刷在所述表面上，所述图像可与粘着剂组合物接触。衬底分层以形成层压结构，其中根据本发明的粘着剂组合物将衬底中的一个或多个粘着在一起。

[0037] 本发明的实例

[0038] 现将通过描述说明所公开的粘着剂组合物和现有粘着剂组合物的实例(统称为“实例”)来进一步详细解释本发明。然而，本发明的范围当然不限于所述实例。

[0039] 原材料

[0040] 以下实例中所使用的相关原材料详述于表1中。

[0041] 表1:原材料

材料	描述	供货商
MOR-FREE™ L75-191	异氰酸酯封端的聚氨基甲酸酯预聚物	陶氏化学公司
MOR-FREE™ L75-164	异氰酸酯封端的聚氨基甲酸酯预聚物	陶氏化学公司
MOR-FREE™ C-411	聚酯/聚醚多元醇掺合物	陶氏化学公司
CR-85	多元醇掺合物	陶氏化学公司
VORANOL™ CP-450	二官能聚醚多元醇	陶氏化学公司
VORANOL™ 220-260	二官能聚醚多元醇	陶氏化学公司
VORANOL™ 220-110N	二官能聚醚多元醇	陶氏化学公司
三羟甲基丙烷（“TMP”）	三羟甲基丙烷	西格玛-奥德里奇
磷酸酯粘着促进剂	基于磷酸酯的多元醇	陶氏化学公司
基于生物的多元醇	氨基甲酸酯级蓖麻油	康宝公司
ISONATE™ 125M	由大约98%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和2%的2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯组成的纯二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）混合物	陶氏化学公司
GF-19	高滑低密度聚乙烯膜，厚度1.5密耳	贝里塑料公司（Berry Plastics Corp.）
GF-10	低密度聚乙烯膜，厚度1.0密耳	贝里塑料公司
PET（48LBT）	聚酯膜，聚(乙二醇-对酞酸酯)	杜邦公司（E. I. du Pont de Nemours and Company）
尼龙	双轴向定向的尼龙6膜，厚度15μm	霍尼韦尔国际公司（Honeywell International Inc.）
Met-PET	金属化聚酯膜，厚度25.4μm	FILMtech Inc.

[0042]

[0043] 制备磷酸酯粘着促进剂

[0044] 在室温下在氮气冲洗下将55.1克VORANOL™ CP-450和1.5克聚磷酸添加到反应器。随后将反应器温度设定为100℃并搅拌反应器内含物1小时。使反应器温度降到50℃，且随后将18.4克ISONATE™ 125M引入到反应器中。反应器温度由于放热反应而升高到80℃。控制反应温度处于78℃持续2小时。所得磷酸酯粘着促进剂具有根据ASTM D4274所测量的293mg KOH/g的羟基值，和如根据ASTM D2196所测量的在25℃下的18,000cps的粘度。

[0045] 制备异氰酸酯反应性组分

[0046] 以两个步骤制备异氰酸酯反应性组分(表2中所示的实例1到4)。对于实例1，在第一个步骤中，羟基封端的聚氨基甲酸酯通过VORNAOL™ 220-260和VORNAOL™ 200-110N与ISONATE™ 125M之间的反应产生于反应器中。在第二步骤中，将包含VORANOL™ CP-450、VORNAOL™ 220-260、蓖麻油、TMP的额外多元醇和磷酸酯粘着促进剂馈入反应器且与形成于第一步骤中的羟基封端的聚氨基甲酸酯混合。在制备实例1的异氰酸酯反应性组分的典型实例中，将约377克VORANOL™ 220-260馈入1升反应器并在氮气保护和过热搅拌下升温到约50℃。接着，将约44克ISONATE™ 125M馈入反应器。由于反应放热，反应温度随着异氰酸酯的添加而升高，使得反应器温度缓慢地升到78℃。使反应温度保持处于78℃到82℃。用吸液管定期采集样本并通过IR分析。继续这个操作直到不可在IR中的2275cm^{-1}处观测到NCO峰为止，从而指示所有异氰酸酯基已耗尽且第一个步骤反应完成;通常在2小时内。接着，将包含约42克VORANOL™ CP-450、约210克蓖麻油、约14克磷酸酯粘着促进剂和约14克TMP的额外组分馈入反应器并在70℃下再混合2小时。随后在转移和包装以便后续使用之前使树脂冷却

到约60℃。

[0047] 表2:异氰酸酯反应性组分组成

[0048]

原材料		实例1	实例2	实例3	实例4
		wt%	wt%	wt%	wt%
羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂	VORANOL™ 220-260	53.8	52.4	30.25	30.58
	VORANOL™ 220-110N			45.37	45.87
	ISONATE™ 125M	6.3	7.6	4.39	3.55
VORANOL™ CP 450		6	10	15	15
蓖麻油		30	26		
磷酸酯粘着促进剂		2	2	3	3
TMP		2	2	2	2
总重量		100.1	100	100	100

[0049] 以一步法制备表3中所示的实例5的异氰酸酯反应性组分。将约70克VORANOL™ CP-450、约182克蓖麻油、约367克VORANOL™ 220-260、约14克磷酸酯粘着促进剂和约14克TMP馈入1升反应器并在氮气保护和过热搅拌下升温到50℃。接着,将约53.2克ISONATE™ 125M馈入反应器。由于反应放热,反应温度随着异氰酸酯的添加而升高,使得反应器温度缓慢地升到78℃。使反应温度保持处于78℃到82℃。用吸液管定期采集样本并通过IR分析。继续这个操作直到不可在IR中的2275cm^{-1}处观测到NCO峰为止,从而指示所有异氰酸酯基已耗尽且第一个步骤反应完成;通常在2小时内。随后在转移和包装以便后续使用之前使树脂冷却到约60℃。

[0050] 表3:异氰酸酯反应性组分组成

[0051]

原材料		实例5
		wt%
羟基封端的聚氨基甲酸酯	VORANOL™ CP 450	10
	蓖麻油	26
	磷酸酯粘着促进剂	2
	TMP	2
	VORANOL™ 220-260	52.4
	ISONATE™ 125M	7.6
总重量		100

[0052] 以两个步骤制备表4中所示的实例6的异氰酸酯反应性组分。在第一个步骤中,将约70克VORANOL™ CP-450、约182克蓖麻油、约367克VORANOL™ 220-260和约14克TMP馈入1升反应器,在氮气保护和过热搅拌下升温到50℃。接着,将约53.2克ISONATE™ 125M馈入反应器。由于反应放热,反应温度随着异氰酸酯的添加而升高,使得反应器温度缓慢地升到78℃。使反应温度保持处于78℃到82℃。用吸液管定期采集样本并通过IR分析。继续这个操作直到不可在IR中的2275cm^{-1}处观测到NCO峰为止,从而指示所有异氰酸酯基已耗尽且第一个步骤反应完成;通常在2小时内。接着,将约14克磷酸酯粘着促进剂馈入反应器并在70℃下再混合2小时。随后在转移和包装以便后续使用之前使树脂冷却到约60℃。

[0053] 表4:异氰酸酯反应性组分组成

[0054]

原材料		实例 6
		wt%
羟基封端的聚氨基甲酸酯	VORANOL™ CP 450	10
	蓖麻油	26
	TMP	2
	VORANOL™ 220-260	52.4
	ISONATE™ 125M	7.6
磷酸酯粘着促进剂		2
总重量		100

[0055] 粘着剂配方

[0056] 各种粘着剂的详细配方标识于表5中。

[0057] 表5:粘着剂配方

[0058]

实例 ID	异氰酸酯组分	异氰酸酯反应性组分	混合比（异氰酸酯组分/共反应物，重量份）
比较实例 1	MOR-FREE™ L75-164	MOR-FREE™ C-411	100:40
比较实例 2	MOR-FREE™ L75-191	CR-85	100:50
实例 7	MOR-FREE™ L75-191	实例 1	100:62
实例 8	MOR-FREE™ L75-191	实例 2	100:62
实例 9	MOR-FREE™ L75-191	实例 3	100:66
实例 10	MOR-FREE™ L75-191	实例 4	100:64
实例 11	MOR-FREE™ L75-191	实例 5	100:63
实例 12	MOR-FREE™ L75-191	实例 6	100:63

[0059] 层压结构

[0060] 使用LABO-COMBI™层压机制备层压结构，其中将轧温度设定为120°F且线速度设定为100英尺/分钟。涂层重量调整为约1lbs/rm到1.2lbs/rm(1.6g/m^2到1.9g/m^2)。对于每个配方制备约100英尺层压物，其中插入一些粘合条带以促进粘合测试。使形成的层压结构在室温下固化1周。评估各种结构，包含48-LBT/GF-19、尼龙/GF-10和48LBT/Met-PET。

[0061] 测试方法和性能结果

[0062] 在具有200N负载单元的英斯特朗(Instron)拉伸测试器上以10英寸/分钟的速率在层压物样本的1英寸条带上测量T剥离粘合强度。针对每个层压物样本测试三个条带，且记录高粘合浓度和平均粘合强度以和失效模式。在膜撕裂和膜拉伸的情况下，报告高值。在其它失效模式下，报告平均T剥离粘合强度。典型失效模式包含:针对粘着失效(一级粘着剂)的“AF”，针对粘着剂转移(二级粘着剂)的“AT”，针对粘着剂破裂(粘着剂的内聚失效)的“AS”，针对膜撕裂(破坏粘合)的“FT”，针对膜拉伸(破坏粘合)的“FS”，和针对金属转移的“MT”。

[0063] 在350°F下在SENCORP™ 12ASL/1热密封机上测试热密封强度1秒，随后以与上述粘合强度测试相同的条件在切割成1英寸宽条带的聚乙烯侧面上对热密封样本执行粘合强度测试。所记录值为对三份样本执行的测试的平均值。

[0064] 在使样本在25℃，50％RH下固化2天之后测试伯芳胺(“PAA”)分解。折叠固化层压结构以形成双层，使得一层聚乙烯膜与另一层聚乙烯膜接触。随后用切纸机修整边缘以获得约6.5英寸×7英寸的折叠片。随后热密封边缘以形成内部大小为5.5英寸×5.6英寸的袋。随后小袋用100mL 3％乙酸填充。在70℃下在空气循环烘箱中萃取这些小袋2小时的时

段。在于冷自来水中骤冷冷却小袋之后，使测试溶液在室温下平衡，将100ml测试溶液转移到烧杯中。通过利用经典比色方法测定萃取到3％乙酸溶液中的伯芳胺的量。

[0065] 还对层压结构执行蒸煮袋测试。折叠固化层压结构以形成双层，使得一层聚乙烯膜与另一层聚乙烯膜接触。随后用切纸机修整边缘以获得约5英寸×7英寸的折叠片。随后热密封边缘以形成内部大小为4英寸×6英寸的小袋。随后通过开口边缘小袋用100mL 1/1/1酱(即，等重量份西红柿酱、醋和植物油的掺合物)填充。在填充之后，以使小袋内部截留的空气减到最少的方式密封小袋。随后将所填充小袋小心地放置于沸水中且保持浸没于水中30分钟。当完成时，将隧穿、分层和/或泄漏的程度与明显的预先存在的缺陷进行比较。随后清空袋，且从小袋切割至少三个1英寸条带，且之后尽可能快的测量T剥离粘合强度。

[0066] 如下执行抗油墨涂污性测试。将一滴粘着剂混合物添加到油墨涂布的衬底上以形成0.75-1cm^2面积的样本，其中在0.75-1cm^2面积样本上呈45-60°角的6″棉尖涂覆器上有50克标准重量。在污染1分钟之后初始5次循环摩擦，随后在污染20分钟之后5次循环摩擦。就性能而言，“0”指示对油墨无破坏，“1”指示少量油墨去除，3指示大量油墨的去除，且“3”指示全部油墨的去除。油墨涂布的衬底来自Flexa(哥伦比亚)：通过柔版印刷机器印刷的基于聚氨基甲酸酯溶剂的油墨。

[0067] 各种性能测试的结果概述于表6中。

[0068] 表6：层压结构性能测试结果

[0069]

粘着剂	结构	PAA (ppb)	粘合强度 (g/in)			油墨涂污	热密封强度 (粘合测试 (g/in±STD))
			第1天	第7天	蒸煮袋		
比较实例1	48LBT/Met-PET		135，AF	80，AF		1-2	
	48LBT/GF-19		2057，FT	2098，FT	330，FT		6524±100，FT
	NYLON/GF-10	24.9	1724，FT	2229，FT	527，FT		2969±205，分层
比较实例2	48LBT/Met-PET		82，AF	70，AF		1	
	48LBT/GF-19		1054，FT	1439，FT	182，FT/AS		5734±154，FT
	NYLON/GF-10	0.825	1587，FT	1843，FT	577，FT/AT		2843±314，分层
实例7	48LBT/Met-PET		238，AS	250，AS		0	
	48LBT/GF-19		1564，FT	1303，FT	462，FT/AT		6606±227，FT
	NYLON/GF-10	0.933	1304，FT	1536，FT	897，FS		2399±30，分层
实例8	48LBT/Met-PET		241，AS	247，AS		0	
	48LBT/GF-19		1530，FT	1250，FT	545，FT		6229±538，FT
	NYLON/GF-10	1.678	1141，FT	1506，FT	772，FT/AT		2341±55，分层
实例9	48LBT/Met-PET		246，AS	220，AF		0	
	48LBT/GF-19		1482，FT	1496，FT	475，FT/AS		6068±430，FT
	NYLON/GF-10	8.767	2147，FT	2312，FT	872，FT/AT		2439±270，分层
实例10	48LBT/Met-PET		237，AS/FT	223，AF		0	
	48LBT/GF-19		1530，FT	1499，FT	491，FT/AT		6085±191，FT
	NYLON/GF-10	4.215	1770，FT	1600，FT	699，FT/AT		2534±102，分层
实例11	NYLON/GF-10	8.102	963，FT	902，FT		0	2433±274，分层
实例12	NYLON/GF-10	8.693	1037，FT	974，FT		0	2092±266，分层

[0070] 除了上文所描述的实施例和实例中所阐述的实施例以外，特定组合的许多实施例在本发明的范围内，下文描述其中的一些：

[0071] 实施例1.一种双组分无溶剂粘着剂组合物，其包括：

[0072] 异氰酸酯组分，包括异氰酸酯封端的预聚物；和

[0073] 异氰酸酯反应性组分，包括：

[0074] 羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂；

[0075] 聚醚多元醇；

[0076] 磷酸酯粘着促进剂;以及

[0077] 任选地,基于生物的多元醇。

[0078] 实施例2.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述异氰酸酯反应性组分中的所述羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂为聚异氰酸酯与多元醇组分的反应产物。

[0079] 实施例3.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述聚异氰酸酯为4,4′-亚甲基二苯基二异氰酸酯。

[0080] 实施例4.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述多元醇组分包括选自由以下组成的组的至少一个:聚醚多元醇、聚酯多元醇或其混合物。

[0081] 实施例5.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的10％到90％。

[0082] 实施例6.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的20％到80％

[0083] 实施例7.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述聚醚多元醇占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的4％到50％。

[0084] 实施例8.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述磷酸酯由三官能丙二醇、聚磷酸和聚异氰酸酯制成,所述磷酸酯的磷酸含量按所述磷酸酯的重量计小于3重量％。

[0085] 实施例9.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述磷酸酯粘着促进剂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的0.5％到15％。

[0086] 实施例10.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述磷酸酯粘着促进剂占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的1％到5％。

[0087] 实施例11.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述基于生物的多元醇占所述异氰酸酯反应性组分的总重量的0％到50％。

[0088] 实施例12.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中所述基于生物的多元醇为蓖麻油。

[0089] 实施例13.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为0.8到1.6。

[0090] 实施例14.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为1.0到1.5。

[0091] 实施例15.根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物,其中存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为1.2到1.4。

[0092] 实施例16.一种层压结构,其包括根据任一前述或后续实施例所述的双组分无溶剂粘着剂组合物。

[0093] 实施例17.一种用于形成层压结构的方法,其包括:

[0094] 通过混合包括异氰酸酯封端的预聚物的异氰酸酯粘着剂组分和异氰酸酯反应性粘着剂组分形成粘着剂组合物,所述异氰酸酯反应性粘着剂组分包括羟基封端的聚氨基甲酸酯树脂、聚醚多元醇、磷酸酯粘着促进剂以及任选地基于生物的多元醇;

[0095] 将所述粘着剂组合物涂覆到第一衬底的表面;且

[0096] 使第二衬底的表面与所述第一衬底的所述表面上的所述粘着剂组合物接触,由此形成所述层压结构。

[0097] 实施例18.根据任一前述或后续实施例所述的用于形成层压结构的方法,其中混合所述异氰酸酯粘着剂组分和所述异氰酸酯反应性粘着剂组分在存在于所述异氰酸酯组分中的NCO基团与存在于所述异氰酸酯反应性组分中的OH基团的摩尔比为0.8到1.6时发生。

[0098] 实施例19.根据任一前述或后续实施例所述的用于形成层压结构的方法,其中所述第一衬底和所述第二衬底各自独立地选自由以下组成的组:木质材料、金属材料、塑料材料、复合材料、纸质材料、织物材料和其两种或多于两种的组合。