

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 153/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510128352.6

[43] 公开日 2006 年 5 月 24 日

[11] 公开号 CN 1775887A

[22] 申请日 2005.10.14

[21] 申请号 200510128352.6

[30] 优先权

[32] 2004.10.19 [33] US [31] 10/968658

[71] 申请人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·J·古德 C·保罗

W·K·楚 A·斯拉克

S·C·施米德特 N·梅西

P·A·卡莱斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有嵌段丙烯酸系共聚物的反应性热熔粘合剂

[57] 摘要

使用丙烯酸系嵌段共聚物制备高原始强度的反应性热熔粘合剂。

- 1、一种热熔粘合剂组合物，包括异氰酸酯和一种或多种嵌段丙烯酸系共聚物，其中异氰酸酯包括聚合异氰酸酯或异氰酸酯封端的预聚物。
- 5 2、权利要求1的粘合剂，进一步包括增粘剂。
- 3、权利要求1的粘合剂，进一步包括多元醇。
- 4、权利要求1的粘合剂，其中嵌段丙烯酸系共聚物含有至少一种能够与异氰酸酯反应的官能团。
- 5、权利要求4的粘合剂，其中反应性官能团为羟基。
- 10 6、权利要求1的粘合剂，其中丙烯酸系嵌段共聚物具有在嵌段之间的单体梯度过渡，其链段分子量比末端嵌段分子量大2%。
- 7、权利要求1的粘合剂，其中丙烯酸系嵌段共聚物为三嵌段共聚物。
- 8、权利要求7的粘合剂，其中丙烯酸系嵌段共聚物具有下式：
-[A]-[B]-[A2]-
- 15 其中 A1 和 A2 表示具有大于约 30℃玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物，并且 B 表示具有小于约 20℃玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物。
- 9、权利要求1的粘合剂，其中丙烯酸系嵌段共聚物为二嵌段共聚物。
- 10、权利要求9的粘合剂，其中丙烯酸系嵌段共聚物具有下式：
-[A]-[B]-
- 20 其中 A 表示具有大于约 40℃玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物，并且 B 表示具有小于约 20℃玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物。
- 11、权利要求8或10的粘合剂，其中 A、A1、A2 和 B 为一种或多种主要衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯单体的嵌段共聚物链段。
- 12、权利要求11的粘合剂，其中 A1 和 A2 选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸及其组合。
- 25 13、权利要求11的粘合剂，其中 B 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙
- 30

烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯及其组合。

14、权利要求 1 的粘合剂，其中嵌段丙烯酸系共聚物进一步包括一种或多种非丙烯酸或非甲基丙烯酸烷基酯单体。

15、权利要求 14 的粘合剂，其中一种或多种其它非丙烯酸或非甲基丙烯酸烷基酯单体选自可共聚的烯属单体、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯单体、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、富马酸酯、马来酸酯、丙烯腈、乙烯及其衍生物或混合物。

16、权利要求 1 的粘合剂，进一步包括一种或多种稀释剂、增塑剂、填料、颜料、固化催化剂、分解催化剂、抗氧化剂、流动改性剂、染料、阻燃剂、抑制剂、UV 吸收剂、粘合促进剂、稳定剂和蜡。

17、权利要求 3 的粘合剂，其中多元醇选自多羟基醚(取代的或未取代的聚亚烷基醚二醇或多羟基聚亚烷基醚)、多羟基聚酯、多元醇的环氧乙烷或环氧丙烷加成物以及甘油的单基取代酯及其混合物。

18、权利要求 2 的粘合剂，其中增粘剂包括任何选自下列的相容性树脂或混合物：(1) 天然或改性松香，(2) 天然或改性松香的甘油和季戊四醇酯，(3) 天然或改性萜烯与芳族单体、苯酚的共聚物和均聚物及其氢化衍生物，(4) 脂族石油烃及其氢化衍生物，(5) 脂环族石油烃树脂及其氢化衍生物；(6) 脂族/芳族或环脂族芳族共聚物及它们的氢化衍生物；以及 (7) 芳族树脂。

19、权利要求 1 的粘合剂，其中丙烯酸系嵌段共聚物通过控制自由基聚合制备。

20、一种改善聚合异氰酸酯粘合剂或异氰酸酯封端预聚物粘合剂的原始强度或开放时间的方法，包括向粘合剂配方中加入有效量的一种或多种丙烯酸系嵌段共聚物。

21、权利要求 20 的方法，进一步包括增粘剂。

22、该权利要求 20 的方法，进一步包括多元醇。

23、权利要求 20 的方法，其中嵌段丙烯酸系共聚物含有至少一种能够与异氰酸酯反应的官能团。

24、权利要求 23 的方法，其中反应性官能团为羟基。

25、权利要求 20 的方法，其中丙烯酸系嵌段共聚物具有在嵌段之间的单体梯度过渡，其链段分子量比末端嵌段分子量大 2%。

26、权利要求 20 的方法，其中丙烯酸系嵌段共聚物为三嵌段共聚物。

27、权利要求 26 的方法，其中丙烯酸系嵌段共聚物具有下式：

$-[A]-[B]-[A2]-$

其中 A1 和 A2 表示具有大于约 30°C 玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物，并且 B 表示具有小于约 20°C 玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物。

28、权利要求 20 的方法，其中丙烯酸系嵌段共聚物为二嵌段共聚物。

29、权利要求 28 的方法，其中丙烯酸系嵌段共聚物具有下式：

$-[A]-[B]-$

其中 A 表示具有大于约 40°C 玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物，并且 B 表示具有小于约 20°C 玻璃化转变温度的丙烯酸系嵌段聚合物。

30、权利要求 27 或 29 的方法，其中 A、A1、A2 和 B 为一种或多种主要衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯单体的嵌段共聚物链段。

31、权利要求 30 的方法，其中 A1 和 A2 选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸及其组合。

32、权利要求 30 的方法，其中 B 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯及其组合。

33、权利要求 20 的方法，其中嵌段丙烯酸系共聚物进一步包括一种或多种非丙烯酸或非甲基丙烯酸烷基酯单体。

34、权利要求 33 的粘合剂，其中一种或多种其它非丙烯酸或非甲基丙烯酸烷基酯单体选自可共聚烯属单体、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯单体、丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺、富马酸酯、马来酸酯、丙烯腈、乙烯及其衍生物或混合物。

35、权利要求 20 的方法，进一步包括一种或多种稀释剂、增塑剂、填料、颜料、固化催化剂、分解催化剂、抗氧化剂、流动改性剂、染料、阻燃剂、抑制剂、UV 吸收剂、粘合促进剂、稳定剂和蜡。

36、权利要求 22 的方法，其中多元醇选自多羟基醚(取代的或未取代的聚

亚烷基醚二醇或多羟基聚亚烷基醚)、多羟基聚酯、多元醇的环氧乙烷或环氧丙烷加成物以及甘油的单基取代酯及其混合物。

37、权利要求 21 的粘合剂, 其中增粘剂包括任何选自下列的相容性树脂或混合物: (1) 天然或改性松香, (2) 天然或改性松香的甘油和季戊四醇酯, (3) 天然或改性萜烯与芳族单体、苯酚的共聚物和均聚物及其氢化衍生物, (4) 脂族石油烃及其氢化衍生物, (5) 脂环族石油烃树脂及其氢化衍生物; (6) 脂族/芳族或环脂族芳族共聚物及它们的氢化衍生物; 以及 (7) 芳族树脂。

38、权利要求 20 的方法, 其中丙烯酸系嵌段共聚物通过控制自由基聚合制备。

10 39、一种制品, 包括权利要求 1 的粘合剂。

40、一种制品, 包括由权利要求 20 的方法生产的粘合剂。

41、权利要求 3 的粘合剂, 其中多元醇组分完全由非结晶多元醇组成。

42、权利要求 1 的粘合剂, 进一步包括热塑性聚合物。

43、权利要求 42 的粘合剂, 其中热塑性聚合物组分包括任何烯属单体的均聚物或无规共聚物, 所述烯属单体为例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基酯(乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、乙烯基醚、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、富马酸酯、马来酸酯、丙烯腈、乙烯、丙烯及其衍生物。

44、权利要求 20 的方法, 进一步包括热塑性聚合物。

45、权利要求 44 的方法, 其中热塑性聚合物组分包括任何烯属单体的均聚物或无规共聚物, 所述烯属单体为例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基酯(乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、乙烯基醚、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、富马酸酯、马来酸酯、丙烯腈、乙烯、丙烯及其衍生物。

具有嵌段丙烯酸系共聚物的反应性热熔粘合剂

5 技术领域

本发明涉及热熔粘合剂，特别是具有改善原始强度和开放时间(open time)的反应性热熔粘合剂。

背景技术

热熔粘合剂在室温下为固体，但是当施加热时，其熔融成可以施涂于基材的液体或流体状态。在冷却时，该粘合剂恢复其固体形态。冷却粘合剂时形成的硬质相赋予最终的粘合剂所有的内聚力(强度、韧性、蠕变和耐热性)。也以熔融形式施涂的可固化热熔粘合剂冷却凝固并随后通过化学交联反应固化。热熔可固化粘合剂相比传统液体固化粘合剂的一个优点是它们能够在固化之前冷却时提供原始强度。如本发明中所提及的原始强度反映在由两种或多种基材形成粘接之后，但在粘合剂固化之前，粘结强度随温度而变的曲线。如本发明中使用的开放时间表示在将熔融粘合剂施涂到第一基材之后，第二基材可以与冷却的粘合剂接触并在基材之间产生适当强的粘接的最大时间。

多数反应性热熔体为湿气固化的聚氨酯粘合剂。这些粘合剂主要由与表面的或周围的湿气反应以便扩展链段、形成新的聚氨酯/脲聚合物的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物组成。聚氨酯预聚物通常由二醇与二异氰酸酯反应得到。对于应用，有利的是用纯二醇代替具有较高官能度的多元醇，以避免可能导致不良贮存稳定性的过度支化。与较低分子量异氰酸酯相比，亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)有利于使挥发性降至最小。通过湿气从空气或基材扩散进入粘合剂以及后续反应实现固化。湿气与剩余的异氰酸酯反应形成氨基甲酸。该酸是不稳定的，分解成胺和二氧化碳。所述胺迅速与异氰酸酯反应形成脲。最终的粘合剂产物是一种主要通过脲基团和氨基甲酸酯基团结合在一起的交联材料。

尽管在本领域中取得一些进展，但是为了扩展这种粘合剂的应用以及其在这种应用中的效果，仍需要对反应性热熔粘合剂技术加以改进。本发明解决了这种需求并且特别集中于增强预固化粘结强度以及改善加工特性。

发明内容

本发明提供具有改善的原始强度和开放时间的湿气可固化反应性热熔粘合剂组合物。

本发明的一个方面涉及一种氨基甲酸酯热熔粘合剂组合物，其包含异氰酸酯、有效量的嵌段丙烯酸系共聚物以及任选的聚醚二醇、聚酯二醇和/或塑料。嵌段丙烯酸系共聚物可以含有一定量的官能单体，所述官能单体位于一个或多个能够与含异氰酸酯的化合物反应的嵌段链段中。

本发明的另一个实施方案涉及改善氨基甲酸酯热熔粘合剂原始强度的方法，该方法包括向反应性热熔粘合剂配方中加入有效量的嵌段丙烯酸系共聚物。

本发明的另一个实施方案涉及将材料粘合在一起的方法，该方法包括将本发明的液态形式的反应性热熔粘合剂组合物施涂于第一基材，使第二基材与施涂于第一基材的组合物接触，并使施涂的组合物经受可以使组合物冷却并固化到不可逆固态的条件，所述条件包括湿气。

本发明的另一个方面涉及一种包括本发明粘合剂的制品。

附图说明

图1是作为温度的函数绘制的实施例组合物的动态剥离图。

图2是表1中列出的聚合物C和D的动态力学分析图。

具体实施方式

在此列举的所有文件的公开内容全部引入作为参考。

除非另有说明，所有百分比为粘合剂组合物的重量百分比。

现已发现可以使用嵌段丙烯酸系共聚物制备高原始强度的反应性热熔粘合剂。本发明的粘合剂具有改善的原始强度、粘附性、加工性能以及在碱和酸性条件下的抗水解性。由包含在本发明的反应性热熔粘合剂中的嵌段丙烯酸系共聚物所显示的物理交联以及弹性提供了优于反应性热熔体领域技术人员已知的现有粘合剂的预固化粘结强度、低能量表面粘附性以及加工性能。此外，与现有技术中教导的与低极性组分具有相容性的苯乙烯基嵌段共聚物体系(US 4,820,368)相比，丙烯酸系嵌段共聚物提供显著更高的与各种传统极性反应性热熔体组分的相容性，所述热熔体组分例如聚醚多元醇、无规丙烯酸系共聚物、聚酯多元醇以及各种烯属均聚物和共聚物，如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯丙

烯酸正丁酯。在本发明的嵌段丙烯酸系共聚物上引入能够与含异氰酸酯的化合物反应的官能团的能力有助于进一步提高超过传统反应性热熔体的原始强度。

本发明的湿气可固化的热熔聚氨酯粘合剂可以通过将一种或多种丙烯酸系嵌段共聚物与含异氰酸酯的化合物在约 150°F 到约 300°F 温度下结合制备。通常使用干燥化合物将湿气从反应中排除，并使反应在真空或无水气体覆盖层存在下进行。本发明的粘合剂包括占丙烯酸系嵌段共聚物约 0.1 到约 90 重量%，优选约 0.1 到约 95 重量%的异氰酸酯，优选为 MDI。本发明的粘合剂可以进一步包括任选的组分，包括 0 到约 90 重量%的多元醇，0 到约 80 重量%的增粘剂，0 到约 75 重量%的增塑剂或稀释剂，0 到约 50 重量%的热塑性聚合物，以及 0 到约 20 重量%的添加剂。

异氰酸酯

任何合适的包含两个或多个异氰酸酯基的化合物可以用于制备本发明的氨基甲酸酯预聚物。通常使用约 0.1 到约 90 重量%并且优选约 0.1 到约 30 重量%的异氰酸酯。

可以用于实施本发明的有机多异氰酸酯包括亚烷基二异氰酸酯、亚环烷基二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯以及脂族芳族二异氰酸酯。合适的含异氰酸酯化合物的具体实例包括但不限于亚乙基二异氰酸酯，乙叉二异氰酸酯，亚丙基二异氰酸酯，亚丁基二异氰酸酯，三亚甲基二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，甲苯二异氰酸酯，亚环戊基-1,3-二异氰酸酯，亚环己基-1,4-二异氰酸酯，亚环己基-1,2-二异氰酸酯，4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯，2,2-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯，苯二亚甲基二异氰酸酯，1,4-亚萘基二异氰酸酯，1,5-亚萘基二异氰酸酯，间亚苯基二异氰酸酯，对亚苯基二异氰酸酯，二苯基-4,4'-二异氰酸酯，偶氮苯-4,4'-二异氰酸酯，二苯砷-4,4'-二异氰酸酯，2,4-甲苯二异氰酸酯，二氯六亚甲基二异氰酸酯，亚糠基二异氰酸酯，1-氯苯-2,4-二异氰酸酯，4,4',4''-三异氰酸根合三苯基甲烷，1,3,5-三异氰酸根合苯，2,4,6-三异氰酸根合甲苯，4,4'-二甲基二苯基-甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。虽然这些化合物是可商购的，但是合成这些化合物的方法是本领域公知的。优选的含异氰酸酯的化合物为如“聚氨酯手册”，D.Randall 和 S.Lee 编, John Wiley & Sons, 2002，第 84 页中所述的亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)及其聚合同系物、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、氢化亚甲基二苯基二异氰酸酯(HMDI)以及甲苯二异氰酸酯(TDI)。

优选多异氰酸酯以过量与多元醇反应产生异氰酸酯封端的预聚物。当不使用多元醇时,液体多异氰酸酯是优选的,例如聚合MDI。

嵌段共聚物

在此使用的嵌段共聚物拟包括那些含有至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合物。本发明的粘合剂含有约 0.1 到约 95 重量%的嵌段共聚物。有用的嵌段共聚物的实例包括那些下式表示的化合物: -A-B-二嵌段、-A-B-A-三嵌段、 $(-A-B)_n$ 多嵌段以及 $(-A-B)_n-X_m$ 。特别优选的是式-[A1]-[B]-[A2]-表示的嵌段共聚物。在上述代表性的结构式中, A、A1 和 A2 各自表示具有通过差示扫描量热法(DSC)测定的大于约 30°C, 优选大于 80°C, 最优选大于 110°C 的玻璃化转变温度(Tg)的聚合物硬段, B 表示具有通过 DSC 测定的小于约 20°C, 优选小于 0°C, 最优选小于-20°C 的 Tg 的聚合物嵌段, 以及 X 表示多官能偶联剂, 例如四氯化硅、二溴乙烷和三(壬基苯基)亚磷酸酯。可以用于本发明实践的嵌段共聚物通常为多嵌段聚合物, 其中小于约 50 重量%的聚合物包括一种或多种硬段。嵌段共聚物优选含有一定量的单体, 该单体能够与含异氰酸酯官能团的化合物反应。能够与异氰酸酯反应的官能单体包括但不限于酸、羟基、胺、异氰酸酯以及硫基官能单体。在嵌段过渡之间的单体具有梯度链段是有利的。梯度链段的长度改变聚合物的嵌段相分离性能, 并且可以加以设计以赋予适于各种粘接应用的不同的粘合剂性能。

丙烯酸系嵌段的 Tg 可以通过以 20.0°C/分钟的加热速率用约 10 毫克样品进行的差示扫描量热法(DSC)测定。Tg 以热流改变的起点和终点之间的中点计算, 所述热流改变对应于 DSC 热容加热曲线上的玻璃化转变。使用 DSC 测定 Tg 在本领域是公知的, 并由 B.Cassel 和 M.P.DiVito 记述于“Use of DSC To Obtain Accurate Thermodynamic and Kinetic Data”, American Laboratory, 1994 年 1 月, 第 14-19 页, 以及由 B.Wunderlich 记述于 Thermal Analysis, Academic Press, Inc., 1990 年。

A1 和 A2 聚合物嵌段的合适的非限制性实例包括衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合物或共聚物, 该单体为例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯及其组合。合适的 B 聚合物嵌段包括衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯单体的

聚合物或共聚物，该单体例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯及其组合。聚合物嵌段 B 的优选存在量为大于约 50 重量%。在特别优选的实施方案中，A1 和 A2 为甲基丙烯酸甲酯并且 B 为丙烯酸正丁酯。HEMA(甲基丙烯酸 2-羟基乙酯)是特别优选引入每嵌段共聚物链约两种或多种单体单元范围的单体。通过其羟基官能团，HEMA 有助于嵌段共聚物与异氰酸酯反应。

应理解的是，在制备聚合丙烯酸系嵌段中，硬和软段中可以包括相同的丙烯酸系单体，并且一种或多种其它可共聚非丙烯酸或非甲基丙烯酸烷基酯单体可以用作少量组分。有用的可共聚烯属单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯单体、以及丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、富马酸酯、马来酸酯、丙烯腈、乙烯及其衍生物。这些其它共聚单体可以存在的量为每个嵌段最高达约 25%，优选小于 10%，条件是当冷却时，它们不会妨碍硬和软段之间完全相分离。

制备丙烯酸系嵌段共聚物的方法是本领域已知的。用于本发明实践的嵌段共聚物可以通过在硝基氧化物基团介体存在下控制自由基聚合而合成，如美国专利 6,255,448 或 EP1142913 中所述；通过阴离子聚合合成，如日本公开 11-30222617 中所述，其在此全部引入作为参考；通过自由基聚合合成，如 P.Mancinelli, *Materiaux et Techniques*, 1990 年 3 - 4 月，41 - 46 页中所述；通过多官能链转移剂合成，如美国专利 5,679,762 中所述；通过引发-转移-终止聚合合成，如 EP 0 349 270 B1 中所述；和/或通过自由基反向沉淀合成，如共同未决共同转让的美国申请序列号 10/045881 中所述。在嵌段过渡处的含梯度段的嵌段丙烯酸系共聚物优选通过控制自由基聚合制备，如国际公开号 WO2004055071 中所述，在此引入作为参考。特别优选的是通过控制自由基聚合或阴离子聚合制备的丙烯酸系嵌段共聚物。

多元醇

本发明的粘合剂组合物任选含有多元醇以产生异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。多元醇通常以 0 到约 90 重量%，更优选 10 到 50 重量%的量使用，并且与过量的反应性异氰酸酯当量反应。含有非官能丙烯酸系嵌段共聚物的本发明实

5 施方案优选含有一种或多种多元醇。在这种情况下，预聚物通过多异氰酸酯与一种或多种多元醇，最优选二异氰酸酯与二醇聚合制备，其中非官能嵌段共聚物优选存在于混合容器中，但是可以任选在预聚物形成之前或之后共混。具有官能嵌段丙烯酸系共聚物的粘合剂组合物任选含有一种或多种多元醇组分，所述多元醇组分可以在嵌段丙烯酸系与异氰酸酯组分反应之前、期间或之后引入。使用的多元醇包括多羟基醚(取代的或未取代的聚亚烷基醚二醇或多羟基聚亚烷基醚)、多羟基聚酯、多元醇与甘油的单取代酯的环氧乙烷或环氧丙烷加成物、以及“聚合物多元醇”(即含有一定比例的乙烯基单体原位聚合的接枝多元醇，例如 Niox Polyol 34-28)以及它们的混合物。

10 合适的聚醚多醇包括线性和/或支化聚醚，所述聚醚具有许多醚键以及至少两个羟基，并且除了羟基之外基本不含官能团。聚醚多醇的实例可以包括聚氧化烯多元醇，例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚丁二醇等。另外，也可以使用聚氧化烯多元醇的均聚物和共聚物或它们的混合物。特别优选的聚氧化烯多元醇的共聚物可以包括至少一种选自乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、2-乙基己二醇-1,3-丙三醇、1,2,6-己烷三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三(羟苯基)丙烷、三乙醇胺、三异丙醇胺的化合物；与至少一种选自环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的化合物的加合物。可以用于本发明实践的可商购多元醇的非限制性实例包括 ARCOL PPG 2025 (Bayer)、PolyG 20-56 (Arch)和 Pluracol P-2010 (BASF)。

20 合适的聚酯多元醇由一种或多种多元醇与一种或多种多元羧酸缩合形成，所述多元醇具有约 2 到约 15 个碳原子，所述多元羧酸具有约 2 到约 14 个碳原子。合适的多元醇的实例包括乙二醇，丙二醇如 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇，甘油，季戊四醇，三羟甲基丙烷，1,4,6-辛三醇，丁二醇，戊二醇，己二醇，十二烷二醇，辛二醇，氯戊二醇，甘油单烯丙基醚，甘油单乙基醚，二甘醇，2-乙基己二醇，1,4-环己二醇，1,2,6-己三醇，1,3,5-己三醇，1,3-二-(2-羟基乙氧基)丙烷等。用于本发明中的商购半结晶聚酯多元醇包括例如 Dynacoll 7360 (Creanova)、Fomrez 66-32 (Crompton)和 Rucoflex S-105-30 (Bayer)。多元羧酸的实例包括邻苯二甲酸，间苯二甲酸，对苯二甲酸，四氯邻苯二甲酸，马来酸，十二烷基马来酸，十八烷基马来酸，富马酸，乌头酸，偏苯三酸，3,3'-硫代二丙酸，琥珀酸，己二酸，丙二酸，戊二酸，庚二酸，癸二酸，环己烷-1,2-二甲

25

30

酸, 1,4-环己二烯-1,2-二甲酸, 3-甲基-3,5-环己二烯-1,2-二甲酸及其对应酸酐、酰氯和酸酯, 例如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰氯和邻苯二甲酸的二甲酯。优选的多元羧酸是含有约 14 或更少个碳原子的脂族和脂环族二元羧酸以及含有约 14 或更少个碳原子的芳族二元羧酸。

- 5 本发明的异氰酸酯封端的预聚物可以任选通过多异氰酸酯与含多氨基或多巯基的化合物或与其它以上公开的多羟基化合物反应制备, 所述含多氨基或多巯基的化合物例如为二氨基聚丙二醇或二氨基聚乙二醇或聚硫醚, 例如硫二甘醇单独或与其它二元醇组合的缩合物, 所述二元醇例如为乙二醇、1,2-丙二醇。另外, 可以使用少量低分子量二羟基、二氨基或氨基羟基化合物, 例如饱和以
- 10 及不饱和二元醇, 如乙二醇或其缩合物, 如二甘醇、三甘醇等; 乙二胺、六亚甲基二胺、N-N-二异丙基乙二胺、JEFFLINK™ 754 等; 乙醇胺、正甲基乙醇胺、丙醇胺、N-甲基二乙醇胺等。羟基官能团最优选用于与异氰酸酯反应形成氨基甲酸酯预聚物, 并且是以上最详细记述的。

- 根据本发明的一个实施方案, 羟基官能丙烯酸系嵌段共聚物可以用作多元
- 15 醇组分, 在这种情况下, 不需要向反应中加入额外的多元醇。在本发明的一个实施方案中, 优选合成没有任何聚酯多元醇或相当结晶度组分的反应性氨基甲酸酯热熔预聚物。聚酯多元醇通常由反应性热熔体领域技术人员用作平衡预固化粘合剂的开放时间、固化时间和原始强度的结晶性组分。当常规反应性热熔粘合剂接近聚酯组分的结晶温度时, 粘合剂原始强度由于结晶强度而显著升
- 20 高, 但是粘合剂不再开放进行粘接并被认为发生固化。以这种方式使用聚酯多元醇的粘合剂的原始强度以及开放/固化时间被有效地连接。嵌段丙烯酸系共聚物的高 T_g 段提供控制原始强度而不必然影响开放和固化时间的交替方法。当具有嵌段丙烯酸系聚合物的反应性粘合剂降低到高 T_g 段的温度之下时, 内聚强度显著升高, 导致高原始强度。在嵌段丙烯酸系的情况下, 因为低 T_g 嵌段
- 25 提供适于粘接基材的弹性特征, 粘合剂在低于高 T_g 嵌段的 T_g 温度之下仍然可以保持开放以进行粘接。虽然在一些情况下引入一些结晶性聚酯组分可能是有利的, 但是本发明提供的方法不使用聚酯但提高了原始强度和开放时间性能。

增粘剂

- 本发明的粘合剂组合物任选进行增粘。通常增粘剂组分存在的量为 0 重量
- 30 %到约 80 重量%, 更优选约 10 重量%到约 50 重量%, 更优选约 20 重量%到约

40 重量%。增粘树脂通常具有根据 ASTM 方法 E28 测定的约 70°C 到 150°C，更优选约 80°C 到 120°C，以及最优选约 90°C 到 110°C 的环球软化点。一些配方要求两种或多种下述增粘树脂的混合物。

有用的增粘剂包括任何相容的树脂或它们的混合物，例如(1) 天然或改性松香，例如树胶松香、木松香、浮油松香、蒸馏松香、氢化松香、二聚松香以及聚合松香；(2) 天然或改性松香的甘油及季戊四醇酯，例如浅色木松香的甘油酯，氢化松香的甘油酯，聚合松香的甘油酯，氢化松香的季戊四醇酯，以及松香的酚改性的季戊四醇酯；(3) 天然萜烯的共聚物及三聚物，例如苯乙烯/萜烯以及 α -甲基苯乙烯/萜烯；(4) 具有根据 ASTM 方法 E28,58T 测定的约 80°C 到 150°C 软化点的聚萜烯树脂；该聚萜烯树脂通常由萜烯烃在 Friedel-Crafts 催化剂存在下以适当低温聚合产生，所述萜烯烃为例如被称为蒎烯的双环单萜烯；还包括氢化聚萜烯树脂；(5) 酚改性的萜烯树脂及其氢化衍生物，例如由双环萜烯和苯酚在酸性介质中缩合产生的树脂产品；(6) 具有约 70°C 到 135°C 的环球软化点的脂族石油烃树脂；该树脂由主要包括烯烃和二烯烃的单体聚合产生；还包括氢化的脂族石油烃树脂；(7) 脂环族石油烃树脂及其氢化衍生物；(8) 脂族/芳族或环脂族芳族共聚物及它们的氢化衍生物；以及 (9) 芳族树脂。对特殊增粘剂的需求和选择在很大程度上取决于使用的特定嵌段共聚物。

优选的增粘剂为合成烃树脂。非限制性实例包括脂族烯烃衍生树脂，例如那些以 Wingtack® 商品名购自 Goodyear 以及购自 Exxon 的 Escorez® 1300 系列的增粘剂。在该类中的普通 C₅ 增粘树脂为具有约 95°C 软化点的戊间二烯和 2-甲基-2-丁烯的二烯-烯烃共聚物。该树脂是以 Wingtack 95 的商标名购得的。最优选的是芳族烃树脂，也就是 C₉ 芳族/脂族烯烃衍生树脂，购自 Startomer 和 Cray Valley，商品名为 Norsolene 以及购自 TK 芳族烃树脂的 Rutgers 系列。Norsolene M1090 为低分子量热塑性烃聚合物，其中脂族部分主要衍生自具有 95-105°C 环球软化点并购自 Cray Valley 的 α -蒎烯。当与 α -蒎烯，苯乙烯，萜烯， α -甲基苯乙烯和/或乙烯基甲苯，以及其聚合物、共聚物和三聚物，萜烯，萜烯酚醛塑料，改性萜烯及其组合合成时，这些 C₉ 基烃树脂是特别有用的。这些树脂增加的芳族结构在树脂中产生更极性特征，它有助于使本发明的粘合剂达到所需相容性和性能。商购芳族增粘剂的一个实例为 KRISTALEX 3100，一种主要衍生自 α -甲基苯乙烯的具有 97°C 到 103°C 环球软化点购自 Eastman 的低分子

量热塑性烃聚合物。

增塑剂

各种增塑剂或稀释剂任选以占粘合剂组合物 0 重量%到约 75 重量%，优选约 0 重量%到约 45 重量%的量存在于粘合剂组合物中。合适的稀释剂优选基本上与丙烯酸系嵌段共聚物的软(B)段相容。稀释剂为具有根据 DSC 测定的低于室温的 T_g 的液体或半固体材料。在该部分中的一些增塑剂或稀释剂适用于双重目的，其中它们具有适于在预聚物中形成氨基甲酸酯的羟基。合适的稀释剂包括脂族酯，例如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯和壬二酸酯，以及它们的无规或嵌段共聚物。石蜡，例如氯化石蜡也可以用作增塑剂。邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二正癸酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯和邻苯二甲酸二异癸酯，以及己二酸双十三烷基酯是用于本发明实践的其他的合适的稀释剂。用于本发明的最优选稀释剂为己二酸双十三烷基酯。

其他合适的稀释剂包括增塑或填充油以及液体增粘剂。填充油包括烯烃低聚物和低分子量聚合物及蔬菜和动物油以及它们的衍生物。可以使用的石油衍生油为较高沸点材料，仅含有较少比例的芳族烃(优选小于油的 30 重量%，以及更特别地小于油的 15 重量%)。非此即彼地，该油可以完全是非芳族的。合适的低聚物包括平均分子量为约 350 到约 10,000 的聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯等。适于在此使用的油的实例包括 LUMINOL T350 和 KAYDOL OIL，均购自 Witco Corporation。购自 Calumet 的环烷油，例如 Calsol 5550 也是有用的。液体增粘剂为具有在上述部分列出的类似化学结构，但是软化点低于室温的那些物质。特别有用的液体增粘剂包括松香衍生物，如松香醇、松香甲酯和由二甘醇与松香酯化形成的松香酯。其它实例为低分子量烃树脂，例如购自 Goodyear 的 Wingtack 10，以及购自 Exxon Chemical 的 Esorez 2520。

热塑性聚合物

本发明的反应性热熔粘合剂组合物任选含有 0 到约 50 重量%的相容热塑性聚合物，所述热塑性聚合物与其它粘合剂组分结合为本发明的组合物提供起始原始强度和固化强度。优选，对热塑性聚合物组合物加以选择，使其具有与氨基甲酸酯组分、丙烯酸系嵌段共聚物及其它任选组分如增粘剂或稀释剂相似的极性并且相容性。本发明优选的任选热塑性共聚物组分包括烯属单体的均聚物或无规共聚物，所述烯属单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基酯(乙

酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、乙烯基醚、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、富马酸酯、马来酸酯、丙烯腈、乙烯、丙烯及其衍生物。最优选的是丙烯酸及甲基丙烯酸烷基酯单体或乙烯乙烯基单体的均聚物或无规共聚物,例如甲基丙烯酸甲基酯以及甲基丙烯酸正丁酯的共聚物,乙烯乙酸乙烯酯共聚物。优选乙烯基单体的共聚物包括一种或多种丙烯酸酯单体或羧酸化合物的乙烯基酯单体。可以用于本发明的任选热塑性均聚物或无规共聚物组分的丙烯酸酯单体包括那些在上述嵌段丙烯酸系共聚物部分列出的物质。优选的乙烯丙烯酸乙烯酯共聚物为包括约 20-50%丙烯酸丁酯的乙烯丙烯酸正丁酯。

本发明的任选热塑性聚合物组分可以包括与异氰酸酯反应并参与氨基甲酸酯预聚物形成的官能单体。能够与异氰酸酯反应的官能单体包括但不限于酸、羟基、胺、异氰酸酯以及硫基官能单体。当本发明使用官能热塑性聚合物组分时,优选每聚合物链具有两个或多个官能单体单元。

添加剂

通常用于热熔粘合剂以满足不同性能以及满足特殊应用要求的其它添加剂可以任选以 0 重量%到约 20 重量%包括在本发明的粘合剂组合物中。这种添加剂包括例如填料、颜料、固化催化剂、分解催化剂、抗氧化剂、流动改性剂、染料、阻燃剂、抑制剂、UV 吸收剂、粘合促进剂、稳定剂以及蜡,根据目的,其可以以少量或大量加入粘合剂配方中。

制备

虽然可以将组分选择、添加顺序以及加入速率留给有经验的粘合剂化学师,但是通常本发明的反应性热熔氨基甲酸酯粘合剂可以通过在合适的反应容器中在通常为约 150°F 到 300°F 的高温下制备嵌段丙烯酸系共聚物(一种或多种)并且如果必要,混合任何任选的组分,例如多元醇或增粘剂制备。然后在升高的反应温度,通常为约 150°F 到 300°F,将异氰酸酯化合物加入反应容器。通常使用干燥化合物将湿气从反应中排除,并使反应在真空或无水气体覆盖层存在下进行。

方法

本发明也提供将制品粘合在一起的方法,该方法包括将本发明的熔融液体形式的反应性热熔粘合剂组合物施涂于第一制品,使第二制品与施涂于第一制品的组合物接触,然后使施涂的组合物经受可以使组合物冷却并固化成不可逆

固体形式组合物的条件，所述条件包括湿气。组合物通常以其固体形式分配和储存，并且是在没有湿气的情况下储存。当准备使用该组合物时，在应用之前将固体加热并熔融。因此，本发明包括固体和液体形式的反应性聚氨酯热熔粘合剂组合物，其中固体形式通常为了储存和分配，液体形式则是刚好在应用之前，已被熔融之后的状态。本发明的另一个实施方案提供用于将制品彼此粘接的方法，该方法利用某些湿气固化嵌段共聚物氨基甲酸酯粘合剂组合物的压敏粘合性能，通过用压力将固体形式的反应性热熔体施涂到第一制品，挤压第二制品使其与施涂于第一制品的组合物接触，然后使施涂的组合物经受压力以及适于产生固化至不可逆固体形式的条件。

施涂之后，制品彼此粘接，使反应性热熔粘合剂组合物经受一定条件，该条件使组合物凝固并固化成不可逆固体形式的组合物。不可逆固体形式表示包括由上述聚氨酯预聚物扩展的聚氨酯聚合物的固体形式。不可逆固体形式的组合物通常可以经受住高达 150℃ 的温度。当熔融的热熔粘合剂通过经受室温而冷却时，固化(硬化)发生。本发明的反应性热熔氨基甲酸酯粘合剂组合物可以在使用各种装置的粘接生产线中固化成不可逆的固体形式。固化反应在具有可用的活性氢原子的化合物和聚氨酯前体的 NCO 基团之间发生。各种具有游离活泼氢的反应性化合物是本领域已知的，包括水、硫化氢、多元醇、氨水和其它活性化合物。本发明优选的固化反应依赖于存在的环境湿气。

本发明的反应性热熔组合物可用于粘接由多种基材(材料)组成的制品，包括但不限于木材、金属、聚合物塑料、玻璃和织物。因此，这些粘合剂在一些应用中发现了特殊的用途，例如在水塔中使用、用于粘接外表面、粘接具有高水平间距的木材以及例如在船舶和汽车应用中使用。其它非限制性用途包括织物粘接应用(地毯和衣服)，在制鞋类(鞋)中的用途，在制窗中用作施釉/背衬化合物，在制门包括入口门、车库门等中的用途，在制造建筑板中的用途，在粘接车辆外部上的部件中的用途等。

本发明通过以下非限制性实施例做进一步说明。

实施例

在下述实施例中，使用以下试验测定粘度和动态剥离速率。

粘度：

布氏粘度计，使用 Thermosel 加热单元，27 号锭

动态剥离:

将粘合剂的 6 密耳薄膜施涂到玻璃板上, 在 120℃预热。将在一端附近冲孔的乙烯基试条(16 毫米宽, 7 密耳厚)覆盖在粘合剂之上。将板反转, 以一定温度间隔, 在乙烯基中的孔施加 103 克重量 10-60 秒。计算这些间隔的剥离速率。该试验得到剥离数据, 其表明随着粘合剂从施涂温度冷却到室温的粘结强度。

开放时间:

在 250°F 在一片透明西黄松上拉出 5 密耳粘合剂薄膜。在不同时间间隔, 将高压层压材料(HPL)片粘接到涂布的粘合剂薄膜的 1×1 英寸区域。当 HPL 可以粘接, 然后固化, 并通过 Instron 拉伸强度试验机以剪切模式以每分钟 0.5 英寸拉伸引起松木板基材破坏的最大时间间隔被记录为开放时间。

实施例 1.制备具有表 1 所示配方(重量%)的反应性热熔粘合剂。在真空下加入全部多元醇和嵌段丙烯酸系聚合物(反应性或非反应性的), 熔融并混合, 直到均匀并不含水分。然后添加 MDI, 使聚合在真空下伴随混合进行, 直到反应完成。然后将得到的预聚合物投入在干燥氮气覆盖下的容器中以防止暴露于湿气。该实施例中的全部聚合物样品具有丙烯酸丁酯(BA)中间嵌段和甲基丙烯酸甲酯(MMA)末端嵌段。该实施例中的羟基官能样品用甲基丙烯酸羟乙酯单体合成。用相同方法制备代表常规反应性热熔技术的对比样品, 称为样品 G。对比样品 G 组合物得自美国专利 5,866,656 (表 1 样品 D)。对比样品 G 包括聚丙二醇(聚酯组分)、1,6-己二醇新戊二醇己二酸酯(聚酯组分)、无规丙烯酸系共聚物以及二异氰酸酯。

表 1.含嵌段丙烯酸系共聚物的反应性热熔粘合剂的配方

	生产商 (商品名)	样品						
		A	B	C	D	D-2	E	F
三苯基甲烷 二异氰酸酯	Bayer (Mondur)	10.0	12.3	10.0	10.0	12.7	12.5	10.0
PPG 1000 Mw	Arch (Poly-G)	15.0	25.7	15.0	15.0	24.8	25.0	15.0
PPG 2000 Mw	Arch (Poly-G)	10.0	4.8	10.0	10.0	12.4	-	10.0
PPG 4000 Mw	Arch (Poly-G)	-	-	-	-	-	15.6	-
聚合物 A	Atofina (N/A)	25.0	-	-	-	-	-	-
聚合物 B	Atofina (N/A)	-	19.1	-	-	-	-	-
聚合物 C	Atofina (N/A)	-	-	25.0	-	-	-	-
聚合物 D	Atofina (N/A)	-	-	-	25.0	50.1	-	-
聚合物 E	-	-	-	-	-	-	11.25	-
聚合物 F	-	-	-	-	-	-	9.4	-
聚合物 G	Atofina (N/A)	-	-	-	-	-	-	25.0
增粘剂	Sartomer (Norsolene)	40.0	38.1	40.0	40.0	-	-	40.0
增粘剂	Eastman (Kristalex)	-	-	-	-	-	26.25	-
粘度 cps (温度)		6,400 (250°F)	8,200 (250°F)	17,500 (250°F)	13,800 (250°F)	40,000 (275°F)	14,000 (250°F)	3,650 (250°F)

表 2 嵌段共聚物性能^{*#}

	类型	Mn GPC (kg/mol) 全部嵌 合物	Mn GPC (kg/mol) 末端嵌段	Mn GPC (kg/mol) 中间嵌段	PDI	每个链羟基的 平均数	合成方法
聚合物 A	三嵌段	32	6	26	1.5	2	控制自由基
聚合物 B	三嵌段	53.2	27.7	25.5	1.8	2	控制自由基
聚合物 C	三嵌段	39	14	25	1.8	2	控制自由基
聚合物 D	三嵌段	48	16	32	1.4	2	控制自由基
聚合物 E	三嵌段	161	42	119	1.05	0	阴离子
聚合物 F	二嵌段	85	4.4	80.6	1.2	0	阴离子
聚合物 G	三嵌段	36	10	26	1.5	0	控制自由基

*除聚合物 D 以外，聚合物 A-F 均在嵌段链段之间具有小于 2%末端嵌段分子量的单体梯度。聚合物 D 在嵌段链段之间具有 15%单体梯度。

5 [#]所有 GPC 数据使用普通聚苯乙烯标准产生。

图 1 表示样品 A-G 在一定温度范围内的动态剥离数据。理想的是在高温下具有低剥离速率的动态剥离结果。当比较两个样品时，在给定温度下具有较低剥离速率的样品具有更高的原始强度。该数据表明可以使用各种嵌段丙烯酸系共聚物制备高原始强度反应性热熔体。表 3 中给出的该数据的简化形式为摘自图 1 的产生一百毫米/分钟的剥离速率的温度。表 3 中的剥离温度越高表示粘合剂的原始强度越高。

表 3 样品 A-G 的动态剥离和开放时间

样品	100毫米/分钟动态剥离	开放时间(分钟)
A	55.5°C	15-18
B	68.3°C	0.5-1.5
C	60.5°C	2-4
D	53.4°C	23-27
D-2	75.5°C	>30
E	41.7°C	>60
F	46.4°C	18-22
G	40.3°C	18-22

表 1 中的几种粘合剂的开放时间和动态剥离的直接比较表明反应性热熔体
15 中的嵌段丙烯酸系的行为。样品 A 和 F 分别含有带有和没有羟基官能团的分子

量非常相似的聚合物。样品 A 与 F 相比具有更高的粘度，表明 A 已经反应形成预聚物氨基甲酸酯网络的一部分。由动态剥离表示的原始强度数据对于样品 A 比对于样品 F 明显更高，而开放时间仅有微小减少。这两个样品说明可以通过在嵌段丙烯酸系共聚物中引入少量官能单体而赋予独特的操作性能。

- 5 样品 A 到 C 表示一组具有相似中间嵌段分子量和不同末端嵌段分子量的官能嵌段丙烯酸系。随着高 Tg MMA 末端嵌段分子量的减少，动态剥离值降低表明原始强度减少。这些样品的开放时间具有相反的趋势。较大分子量末端嵌段倾向于在较高温度下产生不明显的 (discreet) 高 Tg 区域，由此限制可以在形成良好的粘接之前的冷却时间。这些样品说明更高 MMA 分子量与中间嵌段减少粘合剂开放时间有关。

- 10 样品 C 和 D 具有相似的中间嵌段对末端嵌段尺寸比以及相似的总分子量，但是 D 样品含有占总 MMA 末端嵌段分子量 15% 的 BA 梯度。样品 D 上的梯度位于 BA 和 MMA 嵌段之间的过渡。在共聚物嵌段之间引入梯度影响嵌段相分离并导致粘合剂具有较长的开放时间以及降低的原始强度。表 3 中的结果显示样品 D 与样品 C 相比，具有更长的开放时间以及更低的原始强度。图 2 表示嵌段丙烯酸系聚合物 C 和 D 的动态力学分析(DMA)。尽管分子量和嵌段尺寸比相似，但是由 Tan δ 曲线的相对最大值表示的中间嵌段的玻璃化转变温度受到导致更少形成不明显相的两个嵌段溶解度增加的显著影响。图 2 表示当引入 15% 梯度时，中间嵌段 Tg 从 -47°C 转变到 -28°C。中间嵌段 Tg 中的这种增加
- 15 是由于中间嵌段 BA 区域中的高 Tg MMA 段的溶解度增加。

20 样品 D 和 D-2 都用聚合物 D 制备，但是 D-2 不引入中间嵌段增粘剂。D 和 D-2 的对比说明没有中间嵌段增粘剂组分的嵌段丙烯酸系配方能够具有高原始强度和长开放时间。

- 25 样品 G 是基于常规反应性热熔技术的对比样品，其特征在于与任何嵌段丙烯酸系共聚物样品 A-F 相比，原始强度更低。此外，需要说明的是嵌段丙烯酸系粘合剂样品 A-F 在样品 G 的值及其附近值能够产生宽范围的开放时间。对于嵌段共聚物反应性热熔体该开放时间范围使本发明能够应用于多种粘接应用需求。

- 30 配制样品 E 以生产具有压敏热熔特性的反应性热熔体。样品 E 含有非官能二嵌段和三嵌段丙烯酸系聚合物。样品 E 的原始强度等于常规反应性热熔体

的原始强度，但是样品 E 没有可测量的开放时间，因为其在室温下保持压敏粘性，直到发生一定量的湿气固化并阻止粘接。具有与样品 E 相似性能的嵌段丙烯酸系聚合物配方极大地改善了加工和处理时间，有利于漫长的粘接过程或高等的应用可变性，同时提供与常规反应性热熔体相等的原始强度。

5 实施例 2.如表 4 中的样品 1 所列的本发明的示例性粘合剂组合物能够牢固地粘附到低能表面。用于对比目的的常规反应性热熔体标记为样品 2。样品 2 是一种为难粘塑料或聚合物基材提供良好粘附性的样品配方，通过混合多异氰酸酯、聚醚、热塑性聚合物和增粘剂配制。样品 2 含有聚醚、无规丙烯酸系共聚物、增粘剂以及二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)。除了 MDI 之外，这些样品配方的所有组分均在真空下加入熔体并混合，直到均匀和不含水分。然后添加 MDI，
10 使聚合在真空下伴随混合进行，直到反应完成。然后将得到的预聚合物投入在干燥氮气覆盖下的容器中以防止暴露于湿气。

表 4.含嵌段丙烯酸系的反应性热熔粘合剂的配方。组分用重量%表示。

化合物	样品 1
聚丙二醇	25
嵌段丙烯酸系共聚物	25
烃树脂	40
二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)	10

使用粘合剂样品 1 和 2 进行与未处理的聚乙烯基材的搭接剪切粘接。在 250
15 °F 将粘合剂的 5 密耳薄膜覆盖在未处理的聚乙烯表面上，使该薄膜与第二个未处理的聚乙烯表面接触，然后在环境条件下进行冷却和固化。两个样品的每一个形成六个搭接剪切粘接，并使用 Instron 拉伸强度试验机以每分钟 0.5 英寸拉伸，记录最大粘结强度。常规反应性热熔体(样品 2)产生 24.3 PSI 的平均粘结强度。本发明的嵌段丙烯酸系粘合剂(样品 1)产生 54.8 PSI 的平均粘结强度。这
20 些结果例证了本发明为例如未处理的聚乙烯的低能表面提供较强的粘附性。

可以对本发明进行许多改进和变化而不脱离其精神和范围，这对于本领域技术人员来说将是显而易见的。在此记述的具体实施方案仅作为实施例提供，本发明以及与提出的权利要求等效的全部范围仅由附加的权利要求所限制。

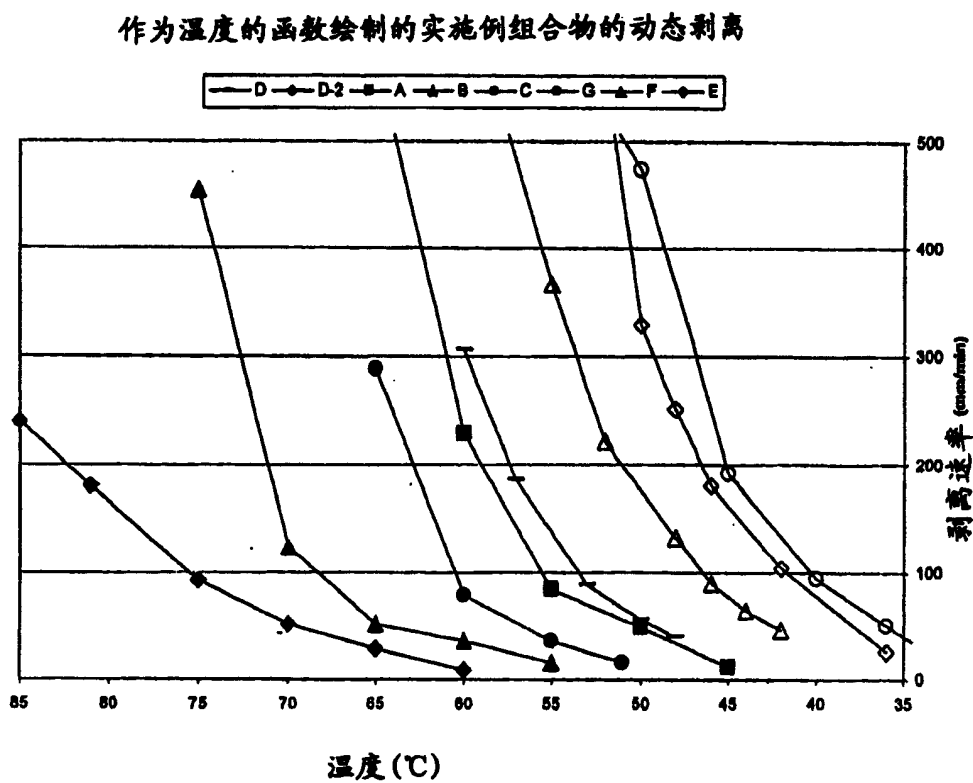


图 1

聚合物C和D的动态力学分析

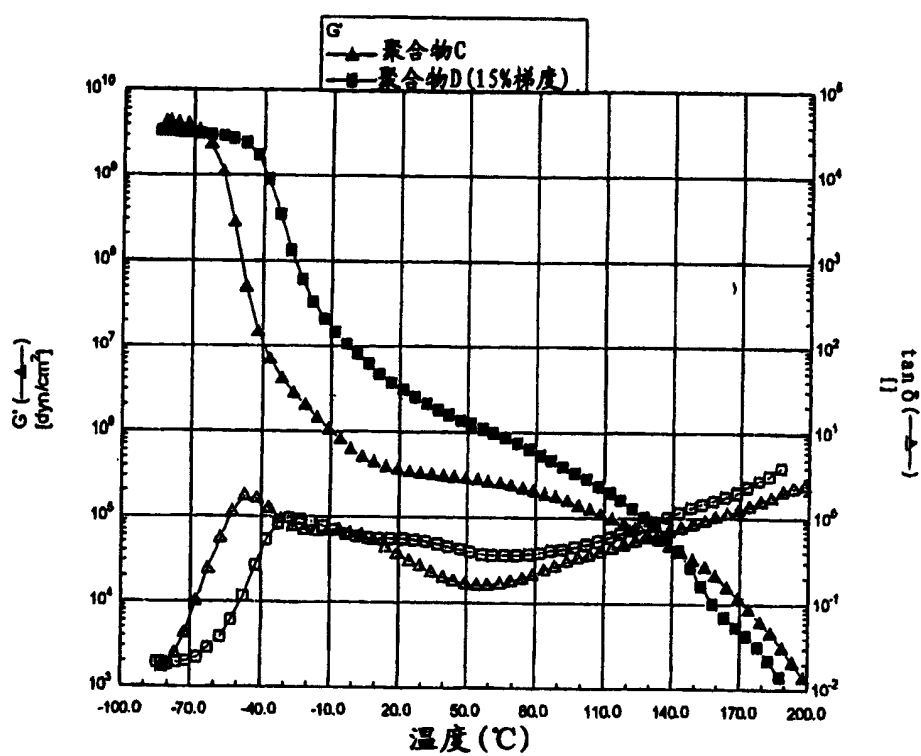


图 2