



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1829784 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200480014917.1

(22) 申请日 2004.03.19

(30) 优先权数据

10/408,141 2003.04.04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.11.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/008456 2004.03.19

(87) PCT申请的公布数据

W02004/094552 EN 2004.11.04

(73) 专利权人 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 洪祖明 韦恩·K·朱 岳·S·张

英格里德·科尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅

(56) 对比文件

US 4775719 A, 1988.10.04, 权利要求书, 第2栏第54行-第4栏第33行, 实施例IV.

US 5506296 A, 1996.04.09, 权利要求书, 第3栏第41行-第5栏第21行, 实施例2.

US 6399735 B1, 2002.06.04, 权利要求书, 实施例7, 10, 15.

US 5618904 A, 1997.04.08, 权利要求书, 实施例4.

US 4775719 A, 1988.10.04, 权利要求书, 第2栏第54行-第4栏第33行, 实施例IV.

US 5506296 A, 1996.04.09, 权利要求书, 第3栏第41行-第5栏第21行, 实施例2.

US 5965662 A, 1999.10.12, 权利要求书, 第6栏第27-67行, 第7栏第1-27行, 第11栏第39-56行.

审查员 袁帅

(51) Int. Cl.

C09J 175/08 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

具有改进的抗水解性的活性热熔性粘合剂

(57) 摘要

使用较低含量的活性丙烯酸类聚合物制备高原始强度的活性热熔性粘合剂, 并可使用液晶或结晶二醇制备。

1. 一种具有改进的抗水解性的聚氨酯热熔性粘合剂组合物,包含:
二异氰酸酯或多异氰酸酯;
0.1wt%至40wt%的选自芳族二醇、脂族二醇或其混合物的一种或多种非聚合的二醇,
和
羟基官能的丙烯酸类聚合物或非官能的丙烯酸类聚合物,
其中所述非聚合的二醇包括结晶二醇,并且所述粘合剂组合物不含聚酯二醇。
2. 权利要求1的聚氨酯热熔性粘合剂组合物,其中所述非聚合的二醇包括液晶二醇。
3. 权利要求1的聚氨酯热熔性粘合剂组合物,其中所述结晶二醇选自1,5-二羟基萘、2',4'-二羟基二苯甲酮、对苯二甲酸二(2-羟乙酯)、4-羟基苯乙醇、2-羟基-4-甲氧基苄醇、羟基苄醇、2-(2-羟基乙氧基)苯酚、4-羟基-3-甲氧基苄醇、4-羟基苯乙醇、氢醌二(β-羟乙基)醚、2,6-二羟基蒽醌、二乙基己烯雌酚、9,9-二羟基甲基-9H-芴、5-叔丁基-1,3-苯二羧酸、5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基硫化物、3-(4-羧基苯基)-2,3-二氢-1,1,3-三甲基茚-5-羧酸、2',4'-二羟基苯乙酮、四甲基二羟甲基苯及其混合物。
4. 权利要求1的聚氨酯热熔性粘合剂组合物,其中所述一种或多种非聚合的二醇的分子量为2,000或2,000以下。
5. 一种制品,所述制品包含权利要求1的聚氨酯热熔性粘合剂组合物。

具有改进的抗水解性的活性热熔性粘合剂

发明领域

[0001] 本发明涉及热熔性粘合剂,特别是具有改进的原始强度的活性热熔性粘合剂。

[0002] 发明背景

[0003] 热熔性粘合剂在室温下为固体,但是加热时熔融为液体或流态,它们以这种形式涂覆于底材。在冷却时,所述粘合剂恢复为固体形式。粘合剂冷却时形成的硬相赋予最终的粘合剂所有的内聚能力(强度、韧度、蠕变和耐热性)。也以熔融形式施用的可固化热熔性粘合剂冷却凝固并随后通过化学交联反应固化。与常规的液体可固化粘合剂相比较,可固化热熔性粘合剂的优点在于:(1) 固化前在冷却时提供“原始强度”的能力,和(2) 所提供的粘合剂交联密度非常低,因此具有很高的挠性和韧性。

[0004] 大多数活性热熔性粘合剂为湿固化的聚氨酯粘合剂。这些粘合剂主要由异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物组成,为了链增长,所述聚氨酯预聚物与表面或周围的湿气反应形成新的聚氨酯聚合物。通常聚氨酯预聚物由二醇与二异氰酸酯反应制得。优先使用纯的二醇,而不是具有较高官能度的多元醇,以避免过度支化导致批间稳定性差。使用二苯甲烷二异氰酸酯(MDI) 优于使用较低分子量的异氰酸酯以最大程度地降低挥发性。湿气由大气或底材扩散至粘合剂并随后反应,从而使粘合剂固化。湿气与残余的异氰酸酯反应形成氨基甲酸。该酸不稳定,分解成胺和二氧化碳。所述胺快速与异氰酸酯反应形成脲。最终的粘合剂产物为轻度交联的物质,主要通过氢键、脲基和氨基甲酸酯基保持在一起。

[0005] 现有技术公开了通过向常规的聚氨酯粘合剂中加入丙烯酸类聚合物,特别是加入活性含羟基的和非活性的丙烯酸类共聚物,可显著地改进用于大多数用途的活性热熔性粘合剂的性能。通过加入较高分子量的聚合物(活性或非活性的)和/或引入结晶二醇(最通常是聚酯二醇)可改进原始强度。

[0006] 这些现有技术的粘合剂非常坚韧,具有突出的低温挠性、耐热和耐化学品性以及对待极性底材的特有的粘合。通过加入粘合促进剂(例如硅烷偶合剂)可粘合较宽范围的其他底材。尽管本领域中有了这些进展,仍需要改进活性热熔性粘合剂的技术以扩大这种粘合剂的应用以及它们在应用中的功效。本发明着手这种需要。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供了一种具有改进的原始强度和抗水解性的可湿固化活性热熔性粘合剂组合物。

[0009] 本发明的一方面涉及一种聚氨酯热熔性粘合剂组合物,所述组合物包含异氰酸酯、有效量的非聚合的芳族二醇和/或有效量的非聚合的脂族二醇和任选的聚醚二醇和/或塑料。所述非聚合的芳族二醇可为液晶二醇或结晶二醇。

[0010] 本发明的另一个实施方案涉及一种改进聚氨酯热熔性粘合剂的原始强度的方法,所述方法包括向活性热熔性粘合剂制剂中加入有效量的非聚合的芳族二醇和/或脂族二醇。

[0011] 本发明的另一个实施方案涉及一种将材料粘合在一起的方法,所述方法包括将本发明的活性热熔性粘合剂组合物以液体形式涂覆于第一底材,将第二底材与涂覆于所述第

一底材的组合物接触,随后将所述涂覆的组合物经受这样的条件,让所述组合物冷却并固化为不可逆的固体形式,所述条件包括湿气。

[0012] 本发明的另一方面涉及一种包含本发明的粘合剂的制品。

[0013] 发明详述

[0014] 本文引用的所有文献所公开的内容通过全文引用结合到本文中来。

[0015] 除非另有说明,否则所有的百分数为重量百分数。

[0016] 现已发现高原始强度的活性热熔性粘合剂可使用非聚合的芳族二醇(包括液晶和/或结晶二醇)和/或非聚合的脂族二醇制备。所述粘合剂还可加入聚醚二醇,但不包括聚酯二醇。本发明的粘合剂在中性、碱性和酸性条件下具有改进的原始强度并具有改进的抗水解性。本发明的活性热熔性粘合剂对任何含水的物质或环境有改进的抗水解性。

[0017] 本发明的可湿固化热熔性聚氨酯粘合剂可通过在约 250-约 275° F 下将非聚合的芳族二醇和/或脂族二醇的混合物与含异氰酸酯的化合物反应制备。本发明的粘合剂包含异氰酸酯(优选 MDI)、约 0.1-约 40% 重量的非聚合的芳族二醇和约 0.1-约 40% 重量的非聚合的脂族二醇。优选所述脂族和芳族二醇的分子量为 2,000 或小于 2,000。

[0018] 可用于实践本发明的非聚合的芳族二醇包括但不限于液晶二醇,例如主链介晶(mesogen) 亮黄和侧链二醇介晶分散红。可用于实践本发明的结晶二醇包括 1,5-二羟基萘(DHN)、2',4'-二羟基二苯甲酮(DHBP)和 4,4'-(六氟亚异丙基)二苯(HFIPDP)。其他可用的结晶二醇包括氨基苄醇、氨基苄胺、氨基酚、对苯二甲酸二(2-羟乙酯)、1,5-二氨基萘、4-羟基苯乙醇、2-羟基-4-甲氧基苄醇、羟基苄醇、2-(2-羟基乙氧基)苯酚、3-(1-羟乙基)苯胺、4-羟基-3-甲氧基苄醇、4-羟基苯乙醇、氢醌二(β-羟乙基)醚、2,6-二羟基蒽醌、1,5-二羟基萘(DHN)、二乙基己烯雌酚、9,9-二羟甲基-9H-芴、5-叔丁基-1,3-苯二羧酸、5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基硫化物(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfide)、3-(4-羧基苯基)-2,3-二氢-1,1,3-三甲基茚-5-羧酸、2',4'-二羟基苯乙醇、四甲基二羟甲基苯(tetramethyl benzene dimethanol)及其混合物。

[0019] 可用于实践本发明的脂族烯烃二醇包括十二烷、环己烷、癸烷、辛烷和己烷。可使用的其他脂族烯烃二醇包括环十二烷。

[0020] 本发明的活性热熔性组合物可用于粘合由各种底材(物质)组成的制品,所述底材包括但不限于木材、金属、玻璃和织物。本发明的粘合剂在碱性或酸性条件下抗水解,耐与含羟基和含羧基的产品(例如脂肪酸、妥尔油、乙二醇和丙二醇)的反应。这样,发现这些粘合剂可特别用于例如水塔、粘合外表面、粘合具有高树脂含量的木材以及例如用于航海和汽车。其他非限制性的用途包括粘合织物(地毯和衣服)、用于制鞋、在生产窗户时用作粘合玻璃窗/玻璃框(backbedding)的化合物、用于制造门(包括入口门、车库门等)、用于制造建筑面板、用于粘合汽车外部零件等。

[0021] 可用于制备本发明的粘合剂的聚氨酯预聚物为那些常规用于生产聚氨酯热熔性粘合剂组合物的聚氨酯预聚物。任何含有两个或多个异氰酸酯基的合适的化合物可用于制备聚氨酯预聚物。可用于实践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、芳族二异氰酸酯和脂族-芳族二异氰酸酯。合适的含异氰酸酯的化合物的具体实例包括但不限于 1,2-亚乙基二异氰酸酯、1,1-亚乙基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丙基二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、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'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、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、联苯-4,4'-二异氰酸酯、偶氮苯-4,4'-二异氰酸酯、二苯基砷-4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、二氯六亚甲基基二异氰酸酯、亚糠基二异氰酸酯、1-氯代苯-2,4-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、1,3,5-苯三异氰酸酯、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。

[0022] 虽然这些化合物为市售的,合成这种化合物的方法是本领域已知的。优选的含异氰酸酯的化合物为二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)。

[0023] 最通常,所述预聚物通过多异氰酸酯与多元醇聚合制备,最优选二异氰酸酯与二醇聚合制备。所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、多元醇的环氧乙烷或环氧丙烷加合物和甘油的单取代酯及其混合物。通常多元醇的用量为约10-约70重量份。

[0024] 聚醚多元醇的实例包括含有多个醚键和至少两个羟基的直链或支链的聚醚,并且除了羟基基本不含功能性的基团。聚醚多元醇的实例可包括聚氧化烯多元醇,例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。另外,还可使用聚氧化烯多元醇的均聚物和共聚物。特别优选的聚氧化烯多元醇的共聚物可包括至少一种选自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、甘油、1,2,6-己三醇、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、乙二胺和乙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。

[0025] 大量合适的多元醇为市售的。非限制性的实例包括 CP4701(Dow Chemicals)、Niax 11-34(Union Carbide Corp)、Desmophen 3900(Bayer)、Propylan M12(Lankro Chemicals)、Highflex 303(Daiichi Kogyo Seiyaku K.K.)和 Daltocel T 32-75(ICI)。聚合物多元醇也是合适的,即含有部分乙烯基单体原位聚合的接枝多元醇,例如 Niax 34-28。

[0026] 另外,聚氨酯预聚物可通过多异氰酸酯与含多氨基或含多巯基的化合物,例如二氨基聚丙二醇、二氨基聚乙二醇或聚硫醚,所述聚硫醚例如为单独的硫二甘醇的缩合产物,或者硫二甘醇与其他二醇(例如乙二醇、1,2-丙二醇)的缩合产物,或者与其他上述公开的多羟基化合物的缩合产物。根据本发明的一个实施方案,含羟基的丙烯酸类聚合物可用作多元醇组分,在这种情况下,反应无需加入其他的多元醇。

[0027] 另外,可使用少量低分子量的二羟基、二氨基或氨基羟基化合物,例如饱和的和不饱和的二醇,例如乙二醇或其缩合物(例如二乙二醇、三乙二醇等);乙二胺、1,6-己二胺等;乙醇胺、丙醇胺、N-甲基二乙醇胺等。

[0028] 实际上,任何所含官能度大于1的烯属不饱和单体可用于本发明的组合物。官能单体包括但不限于酸、羟基、胺、异氰酸酯和巯基官能单体。优选羟基官能单体,并于本文详述。

[0029] 最通常使用的为羟基取代的丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1 - C_{12} 的酯,包括但不限于羟基取代的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯或异丙酯或相应的甲基丙烯酸酯。还可使用相容的(甲基)丙烯酸酯单体的

混合物。其他可用的单体包括羟基取代的乙烯酯（乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯）、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯、丙烯腈等及其共聚单体。

[0030] 这些单体可与其他可共聚的共聚单体共混制备以使具有宽范围的 T_g 值，例如约 -48°C – 105°C ，优选 15°C – 85°C 。合适的共聚单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1 – C_{12} 的酯，包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正丙酯或异丙酯或相应的甲基丙烯酸酯。还可使用相容的（甲基）丙烯酸酯单体的混合物。其他可用的单体包括乙烯酯（乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯）、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯、丙烯腈、乙烯等及其共聚单体。含羟基的单体与用于丙烯酸聚合的残余物中的单体可相同或不同。具体单体的选择在很大程度上取决于粘合剂预期的最终用途。因此，与非压敏的或用于粘合更易粘合的底材的粘合剂相比较，压敏的或粘合金属的粘合剂选择更低 T_g 的聚合物。

[0031] 当使用单体材料制备所述粘合剂时，可将各单体加至多元醇中并在预聚物形成之前聚合，或者可将各单体加至已形成的预聚物中并随后进行丙烯酸类聚合。在含多氨基或含多巯基的预聚物的情况下，原位的乙烯类聚合必须仅在预形成的预聚物中进行。

[0032] 使用常规的自由基聚合方法聚合含羟基的烯属不饱和单体得到较低的分子量。为了得到澄清的产物，使用的术语“低分子量”是指指数均分子量的范围约为 2,000–50,000，优选使用的单体使得平均分子量的范围为约 5,000–约 30,000。由凝胶渗透色谱法表征分子量的分布，使用 PL Gel, Mixed 10 微米的柱子，Shimadzu Model RID 6A 检测器，四氢呋喃载体溶剂的流速为 1 毫升每分钟。通过仔细监控和控制该反应的条件获得低分子量，并且通常反应在链转移剂（例如十二烷硫醇）存在下进行。在烯属不饱和单体聚合之后，加入多异氰酸酯和任何其他聚氨酯预聚物形成反应所需的组分，使用常规的缩聚方法进行此反应。

[0033] 还可在已形成的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物存在下聚合低分子量的聚合物。该方法的缺点是在丙烯酸类聚合过程中预聚物经不必要的加热，所述加热可导致支化、粘度增加、损耗所需的异氰酸基并可能凝胶化。虽然可控制这些缺点，但与不含非异氰酸酯官能的聚氨酯组分中聚合相比，需要更严格地控制条件。当反应在多元醇或其他不含异氰酸酯的组分中进行时，优点还有较低的反应粘度以及因为需要较少量的加热降低了在异氰酸酯蒸汽中的暴露。

[0034] 任选含羟基的官能基团 (functionality) 引入粘合剂的形式为预聚合的低分子量的含羟基的聚合物。在后一种情况下，通常聚合物包括羟基取代的丙烯酸丁酯、羟基化的丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物、羟基化的丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物等。优选聚合物的数均分子量为 5,000–30,000，羟基数为 4–30。如果使用低分子量聚合物的形式，所述聚合物在与异氰酸酯反应之前可与多元醇共混，或者它们可直接加至异氰酸酯封端的预聚物中。

[0035] 所述粘合剂可如上述直接使用，如果需要，本发明的粘合剂还可与与所述组合物相容的常规添加剂一起制成制剂。这些添加剂包括增塑剂、相容的增粘剂、固化催化剂、离解催化剂、填料、抗氧化剂、颜料、粘合剂促进剂、稳定剂、脂族 C_5 – C_{10} 萜烯低聚物、DMDEE、二氧化钛等。与本发明的组合物相容的常规添加剂可这样简单地确定，将可能的添加剂与所述组合物组合使用并确定是否相容。如果在产品中为均相的，则该添加剂为相容的。合适

的添加剂的非限制性的实例包括并不局限于松香、松香衍生物、松香酯、脂族烃、芳族烃、芳族改性的脂族烃、萜烯、萜烯酚、改性萜烯、高分子量受阻酚和多官能的酚（例如含硫和含磷的酚）、萜烯低聚物、DMDEE、石蜡、微晶蜡和氢化蓖麻油。

[0036] 本发明的活性热熔性粘合剂还可包含阻燃剂组分。可加入本领域已知的阻燃剂添加剂以赋予聚氨酯组合物阻燃性。这些化合物包括无机化合物（例如硼化合物、氢氧化铝、三氧化铋等）以及其他卤素化合物（包括含卤素的磷酸酯化合物，例如磷酸三氯乙酯、磷酸三（2,3-二氯丙基）等。在一个优选的实施方案中，加入亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺和/或三（2,3-二溴丙基）异氰脲酸酯作主要的阻燃剂组分。亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺和/或三（2,3-二溴丙基）异氰脲酸酯可与或不与其他阻燃剂一起使用。所述组合物还可包含氯化石蜡和/或芳基磷酸酯作另外的阻燃剂组分。任选的氯化石蜡赋予阻燃性并用作粘度调节剂。所述芳基磷酸酯还赋予对底材改进的粘合。当阻燃的聚氨酯基的活性热熔性粘合剂用于本发明的实践中时，得到极好的阻燃性同时保持基础聚合物的目标特性，例如原始强度好、固化速度可控和在升高的温度下热稳定性好。

[0037] 本发明还提供了一种将制品粘合在一起的方法，所述方法包括将本发明的活性热熔性粘合剂组合物以液体熔融形式涂覆于第一制品，将第二制品与涂覆于所述第一制品的组合物接触，随后将所述涂覆的组合物经受这样的条件，让所述组合物冷却并固化为具有不可逆的固体形式的组合物，所述条件包括湿气。所述组合物通常以固体形式分配和存放，并在没有湿气下存放。当所述组合物要使用时，在涂覆之前加热固体并熔融。因此，本发明包括的活性聚氨酯热熔性粘合剂组合物既为固体形式（通常以该形式存放和分配）也为液体形式（熔融之后涂覆之前）。

[0038] 涂覆后，为了将制品粘合在一起，将所述活性热熔性粘合剂组合物经受这样的条件，让所述组合物凝固并固化成具有不可逆的固体形式的组合物。当将熔融的液体处于室温时发生凝固（固化）。存在周围湿气时固化（即链增长）为具有不可逆的固体形式的组合物。

[0039] 本文中所使用的“不可逆的固体形式”是指包含衍生自上述的聚氨酯预聚物的聚氨酯聚合物的固体形式。具有不可逆的固体形式的组合物通常可耐高达 150℃ 的温度。使用阻燃剂可提高不可逆的固体的热稳定性。

[0040] 进一步通过以下的非限制性的实施例说明本发明。

[0041] 实施例

[0042] 在以下的实施例中，以下的试验用于测定粘度和动态剥离速率。

[0043] 粘度：

[0044] 带有 Thermosel 加热单元的布鲁克菲尔德粘度计，27 号转子

[0045] 动态剥离：

[0046] 将 6 密耳厚的粘合剂薄膜涂覆于玻璃板上，在 120℃ 预热。在该粘合剂上贴一条乙烯（vinyl）带（16mm 宽，7 密耳厚），靠近该带的一端有穿孔。倒转该板，在多个温度下，通过聚乙烯带的小孔施加 103g 重量 10-60 秒。计算在这些温度下的剥离速率。

[0047] 实施例 1

[0048] 为了确定含有低分子量二醇且不含聚酯的活性热熔性粘合剂对妥尔油的稳定性，如表 1 所示制备含低分子量二醇的四种活性热熔性粘合剂。为了进行试验，将 20 密耳厚的

固化的粘合剂薄膜与 2.0g 妥尔油和 0.5g 水一起放入玻璃管形瓶中。密封该管形瓶并平放,使得该膜与密封在该管形瓶中的空气接触。随后在 150° F 下存放该管形瓶。周期性地使用压舌板刮以除去该膜并试验完整性。不合格试样在第一次刮时很容易地破裂并表现出根本没有弹性。在极端不合格的情况下,该膜在从管形瓶中拿出前就失去了完整性。

[0049] 表 1. 含有低分子量二醇的活性热熔性粘合剂对妥尔油的稳定性

[0050]

材料	A	B	C	D
PPG 2025	14.3	15.9	18.7	—
PPG 4025	28.6	31.7	27.2	—
丙烯酸类聚合物	28.6	24.7	31.2	14.9
十二烷二醇	4.3	—	—	—
癸烷二醇	—	5.3	3.6	—
聚酯	—	—	—	68.7
MDI	16.7	21.5	16.5	12.5
Mondur MR	6.5	—	2.0	—
稳定性	20 天	15 天	12 天	3 天

[0051] PPG 2025(聚丙二醇,分子量 2000,购自 Arch)

[0052] PPG 4025(聚丙二醇,分子量 4000,购自 Arch)

[0053] MODAFLOW(丙烯酸类消泡剂,购自 Solutia)

[0054] 丙烯酸类聚合物, Elvacite 2016(分子量 60,000 的丙烯酸类聚合物,购自 Lucite) 以及 Elvacite 2967(分子量 18,500 的丙烯酸类聚合物,购自 Lucite)

[0055] 聚酯, DYNACOLL 7360(分子量 3750 的己二酸己二酯,购自 Creanova) 以及 Rucoflex S105-10(分子量 11220 的己二酸己二酯,购自 Bayer)

[0056] Mondur MR, 聚合的异氰酸酯,购自 Bayer

[0057] 表 2. 活性热熔性粘合剂的特性

[0058]

试样	A	B	C	D
% NCO	3.8	1.7	2.0	1.6
粘度 (cps) @275° F	14500	12030	19200	17000
熔融稳定性 %	3.9	2.4	0	6.7
剥离(固化强度)	8.0mm/40°C	8.0mm/40°C	12.0mm/40°C	0.0mm/40°C

[0059] 如表 1 所示,与含聚酯的粘合剂相比,含有低分子量二醇且不含聚酯的活性热熔性粘合剂具有超强的稳定性。表 2 显示,在原始强度方面,含有低分子量二醇的活性热熔性粘合剂与含聚酯的粘合剂类似。

[0060] 实施例 2

[0061] 通过使用加热的刮板并将薄膜刮至剥离纸上制备了三种 10 密耳厚的活性热熔性薄膜。这些薄膜的组成示于表 3。

[0062] 表 3. 活性热熔性薄膜组合物

[0063]

试样	E	F	G
MODAFLOW	0.8	—	—
PPG 2025	19.5	—	16.12

PPG 4025	19.5	—	32.23
DYNACOLL 7360	19.5	—	—
DYNACOLL 7380	—	1.86	—
ELVACITE 2016	28.0	—	30.08
ELVACITE 2967	—	15.19	—
癸烷二醇	—	—	3.65
RUCO S 105-10	—	67.41	—
MDI	12.6	11.57	16.96
二氧化钛	—	3.82	—
DMDEE	—	—	0.10

[0064] MODAFLOW (丙烯酸类消泡剂, 购自 Solutia)

[0065] DYNACOLL 7360 (分子量 3750 的己二酸己二酯, 购自 Creanova)

[0066] DYNACOLL 7380 (分子量 3750 的己二酸己二醇、己二酸十二烷二酯共聚物, 购自 DeGussa)

[0067] ELVACITE 2967 (分子量 18,500 的丙烯酸类聚合物, 购自 Lucite)

[0068] ELVACITE 2016 (分子量 60,000 的丙烯酸类聚合物, 购自 Lucite)

[0069] RUCO S 105-10 (分子量 11220 的己二酸己二酯, 购自 Bayer)

[0070] 将各膜的样品切成 25mm×70mm 大小。在 200° F 下将切下的试样置于装有 1% 氢氧化钠 / 去离子水溶液的容器中。该样品悬浮于容器中, 使得它们互不接触。在加热所需的时间后, 从该容器中移走该样品并用干净的流动的水漂洗数分钟。在漂洗后干燥该样品, 在试验前置于恒温恒湿 (温度为 23°C, 相对湿度为 50%) 的房间中 24 小时。使用 1 英寸的胶带施用于各样品端在拉伸试验装置中试验。试验结果示于表 4。

[0071] 表 4. 活性热熔性粘合剂的抗水解性研究

[0072]

试验	试样 E	试样 F	试样 G
初始模量 (psi)	4759.8±602.1	39049.4±1928.5	10369.8±307.0
3 天后的模量 (psi)	2745.8±246.8	23128.8±1740.1	8732.1±894.1
7 天后的模量 (psi)	—	—	5618.8±643.9
10 天后的模量 (psi)	—	—	5684.4±293.9
初始应变* (%)	365.4±49.6	> 500	> 500
3 天后的应变 (%)	57.1±12.8	190.6±21.2	> 500
10 天后的应变 (%)	—	—	310.7±16.7
初始应力** (psi)	375.6±4.9	2211.7±111.2	945.7±45.2
3 天后的应力 (psi)	215.0±12.4	409.7±68.9	848.5±6.3
7 天后的应力 (psi)	—	—	572.7±12.6
10 天后的应力 (psi)	—	—	486.0±53.3

[0073] * 应变在伸长率高达 500% 下记录。

[0074] ** 应力在断裂点或伸长率为 500% 处测量。

[0075] 如表 4 所示, 含有聚酯的试样 E 和 F 表现出差的抗水解性, 并且在 1% NaOH 溶液中 3 天后的应力强度和应变值显著下降。该膜太不牢固, 在 5 天后无法测量。含有非聚合的二醇而不含聚酯的试样 G 表现出极好的抗水解性, 并且在苛性碱溶液中即使 10 天以后该膜的性能仍很好。

[0076] 在不偏离本发明的精神和范围的前提下,可对本发明进行许多改进和变化,这点对于本领域的技术人员是显而易见的。本文中描述的具体实施方案仅以实施例的方式给出,本发明仅受附加的权利要求书及其所有等同范围的限定。