



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106459723 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580024988.8

(22)申请日 2015.05.13

(30)优先权数据

14001740.1 2014.05.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/060666 2015.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/173338 EN 2015.11.19

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 A·斯拉克 D·卡斯珀 L·克利

S·塞西

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 祁丽 于辉

(51)Int.Cl.

C09J 175/06(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

热塑性聚氨酯热熔性粘合剂

(57)摘要

本发明涉及热熔性粘合剂组合物,其包含两种热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B),其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(A)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物,并具有至少25,000g/mol的数均分子量(Mn);其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(B)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物,并具有小于25,000g/mol的数均分子量(Mn);和其中所述热熔性粘合剂组合物在160℃下的熔体粘度为1,000至100,000mPas。

1. 一种热熔性粘合剂组合物,其包含两种热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B),
其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(A)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物,并具有至少25,000g/mol的数均分子量(Mn);
其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(B)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物,并具有小于25,000g/mol的数均分子量(Mn);和
其中,所述热熔性粘合剂组合物在160℃下的熔体粘度为1,000mPas至100,000mPas。
2. 根据权利要求1所述的热熔性粘合剂组合物,其中,(A)与(B)的重量比为5:95至95:5。
3. 根据权利要求1或2所述的热熔性粘合剂组合物,其中,(A)具有至少30,000g/mol、优选至少35,000g/mol的数均分子量(Mn)。
4. 根据权利要求1至3任一项所述的热熔性粘合剂组合物,其中,(B)具有小于20,000g/mol、优选小于15,000g/mol的数均分子量(Mn)。
5. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔性粘合剂组合物,其中,基于所述热熔性粘合剂组合物的总重量,所述热熔性粘合剂组合物进一步包含0.1重量%至50重量%的添加剂,并且其中所述添加剂优选选自稳定剂、粘合促进剂、增塑剂、增粘剂、填料、不同于(A)和(B)的热塑性聚合物,和它们的任意组合。
6. 根据权利要求1至5任一项所述的热熔性粘合剂组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述热熔性粘合剂组合物包含:
50-93.5重量%的两种热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B);
0.5-5重量%的至少一种稳定剂;
1-20重量%的至少一种增塑剂;
5-45重量%的至少一种增粘剂;
至多43.5重量%的至少一种不同于(A)和(B)的热塑性聚合物。
7. 根据权利要求1至6任一项所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(A)和/或(B)的至少一种聚酯多元醇包含邻苯二甲酸酯。
8. 根据权利要求7所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述邻苯二甲酸酯包含在所述热塑性聚氨酯共聚物(B)的至少一种聚酯多元醇中。
9. 根据权利要求1至8任一项所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(A)和/或(B)的至少一种聚酯多元醇包含:a)至少一种具有40-150℃的熔点(Tm)的半结晶聚酯多元醇;和b)至少一种非结晶聚酯多元醇。
10. 根据权利要求9所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述至少一种非结晶聚酯多元醇b)包含:c)具有小于750g/mol的数均分子量(Mn)的非结晶聚酯多元醇;和d)具有至少750g/mol的数均分子量(Mn)的非结晶聚酯多元醇。
11. 根据权利要求9所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述邻苯二甲酸酯包含在聚酯多元醇化合物b)中。
12. 根据权利要求10所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述邻苯二甲酸酯包含在聚酯多元醇化合物c)中。
13. 根据权利要求5至12任一项所述的热熔性粘合剂组合物,其中,所述至少一种不同于(A)和(B)的热塑性聚合物选自EVA、橡胶类聚合物、苯乙烯共聚物、聚酯共聚物、聚碳酸

酯、聚酰胺、丙烯酸系和热塑性聚氨酯或它们的任意组合。

14. 将根据权利要求1至13任一项所述的热熔性粘合剂组合物施加至基材的方法,其包括下述步骤

- 1) 在没有搅拌或剪切下,在加热的容器中将所述热熔性粘合剂组合物熔融;
- 2) 通过齿轮泵或活塞泵,将步骤1)中的熔融的热熔性粘合剂组合物泵送通过加热的软管;和
- 3) 通过喷嘴、辊或喷头,将所述热熔性粘合剂组合物施加到基材上。

15. 根据权利要求1至13任一项所述的热熔性粘合剂组合物用于装订、木材粘合、平面层压、软质包装、成型包装、封边、织物层压、低压模塑和鞋类的用途。

热塑性聚氨酯热熔性粘合剂

[0001] 本发明涉及热熔性粘合剂组合物,其包含至少两种不同的热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B)的混合物。所述热塑性聚氨酯共聚物(A)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物。(A)的数均分子量(M_n)为至少25,000g/mol。所述热塑性聚氨酯共聚物(B)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物。(B)的数均分子量(M_n)小于25,000g/mol。所述热熔性粘合剂组合物在160℃下的熔体粘度为1,000至100,000mPas。此外,本发明涉及施加根据本发明的粘合剂的特定方法以及其特定用途。

[0002] 最常见的聚氨酯热熔性粘合剂是反应性的,含有异氰酸酯官能团且是湿固化的。固化通常发生经过至少几天。材料产生对各种基质的通用的粘合,并且所述粘合是抗高温和低温和高湿度的。然而,这些聚氨酯热熔性粘合剂需要在昂贵的包装中防止水分直到它们使用,并且处理这些粘合剂所必须的施加设备也是昂贵的。此外,这些反应性聚氨酯热熔体含有2-5%的自由异氰酸酯单体如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),其是呼吸致敏物,可能导致健康问题。所述自由单体可被降低至较低水平,但该过程是昂贵的。这些粘合剂的固化是可变的并且可以被减慢,取决于基材中的水分含量、大气湿度以及配制物的水汽透过率和胶线厚度。

[0003] 制备非反应性聚氨酯也是已知的。在此情况下,聚合物应不含有反应性的NCO基团,即应基本上不含NCO基团,因此所述材料可储存,没有任何问题。这种热塑性聚氨酯用于制造模制品,如鞋类、电缆、胶管、膜或机器零件。这种制品将应在环境温度下使用,因此它们将不会提供粘合剂的性质。

[0004] 基于热塑性聚氨酯共聚物的粘合剂是现有技术已知的。这些热塑性聚氨酯(TPU)热熔性粘合剂包含可与二异氰酸酯反应的聚酯多元醇或聚醚多元醇,所述聚酯多元醇或聚醚多元醇可以是半结晶的,和通常包含扩链剂。作为二异氰酸酯,通常使用MDI。扩链剂通常是低数均分子量的二醇,例如,1,4-丁二醇。为了获得良好的机械性质,这些TPU的数均分子量高,通常大于40,000g/mol(M_n)。

[0005] 例如,现有技术文献WO 00/15728 A公开了具有涂布固体的可热激活的粘合剂涂层的涂层板,其中所述涂布固体主要是热塑性聚氨酯,所述涂布固体的熔点为40至100℃,并且所述涂层是结晶性的且具有低于10 μ m的平均晶体大小。

[0006] 本发明的目的是提供基于TPU的改进的热熔性粘合剂,该粘合剂提供低施加粘度与高水平的粘合性和/或内聚性的组合。此外,本发明的另一目的是提供基于TPU的热熔性粘合剂,所述粘合剂不需要挤出机来施加所述热熔性粘合剂组合物。在这点上,已经令人惊讶地发现,根据本发明的热熔性粘合剂组合物可在用于加工常规热塑性热熔性粘合剂如聚烯烃、橡胶、EVA、丙烯酸系的标准加工设备中使用,而不需要高热和高剪切。

[0007] 所述目的是通过包含如权利要求中所限定的至少两种不同的特定热塑性聚氨酯共聚物TPU(A)和(B)的热熔性粘合剂来实现。

[0008] 根据本发明的粘合剂为热塑性热熔性粘合剂。其是可熔融的,但其基本上不含可在施加后交联的反应性官能团。所述粘合剂应由至少两种不同的热塑性聚氨酯(TPU)和任选存在的将在以下详细定义的其它添加剂组成。

[0009] 在本说明书中,单数和“至少一个/种”与术语“一个/种或多个/种”相同,并且可互换地使用。

[0010] 本发明的范围内的术语“基本上不含”将被解释为,基于组合物的总重量,所述组合物含有小于5重量%、小于4重量%、小于3重量%、小于2重量%、小于1.5重量%、小于1重量%、小于0.75重量%、小于0.5重量%、小于0.25重量%、小于0.1重量%的量的相应化合物,其中所述量分别以递减顺序更优选。例如,4重量%比5重量%更优选,和3重量%比4重量%更优选。

[0011] 除非另外明确说明,简称“TPU”将解释为表示“至少一种TPU”。

[0012] 在本发明中,多异氰酸酯的NCO基团与聚酯多元醇的OH基团的摩尔比也称为NCO:OH比。

[0013] 特别是,本发明涉及热熔性粘合剂组合物,其包含两种热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B),其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(A)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物,并具有至少25,000g/mol的数均分子量(Mn);其中,所述热塑性聚氨酯共聚物(B)包含至少一种聚酯多元醇和至少一种多异氰酸酯的反应产物,并具有小于25,000g/mol的数均分子量(Mn);和其中所述热熔性粘合剂组合物在160℃下的熔体粘度为1,000至100,000mPas。

[0014] 此外,本发明涉及将根据本发明的热熔性粘合剂组合物施加至基材的方法,其包含下述步骤:

[0015] 1) 在没有搅拌或剪切下,在加热的容器中将所述热熔性粘合剂组合物熔融;

[0016] 2) 通过齿轮泵或活塞泵,将步骤1)中的熔融的热熔性粘合剂组合物泵送通过加热的软管;和

[0017] 3) 通过喷嘴、辊或喷头,将所述热熔性粘合剂组合物施加到基材上。

[0018] 此外,本发明涉及根据本发明的热熔性粘合剂组合物用于装订、木材粘合、平面层压、软质包装、成型包装、封边、织物层压、低压模塑和鞋类的用途。

[0019] 本发明的其它优选的实施方式阐明在权利要求中。

[0020] 下面描述所述热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B)。

[0021] (A)具有至少25,000g/mol的数均分子量(Mn,通过如以下所定义的GPC测定)。在更优选的实施方式中,所述Mn为至少30,000、至少35,000、至少40,000、至少45,000、至少50,000、至少60,000、至少70,000或至少80,000g/mol。因此,更优选随着量的递增顺序的各实施方式。这表示,例如,40,000g/mol比35,000g/mol更优选,和45,000g/mol比40,000g/mol更优选。在甚至更优选的实施方式中,Mn在25,000至60,000g/mol的范围内,在最优选的实施方式中,所述范围为30,000至50,000g/mol。

[0022] (A)优选具有大于0.90:1的NCO:OH比。在优选的实施方式中,NCO:OH比在具有选自大于0.90:1、大于0.91:1、大于0.92:1、大于0.93:1、大于0.94:1、大于0.95:1、大于0.96:1、大于0.97:1、大于0.98:1或大于0.99:1的下限和1.00:1、0.99:1、0.98:1、0.97:1、0.96:1、0.95:1、0.94:1、0.93:1、0.92:1、0.91:1的上限的任何组合的范围内。在更优选的实施方式中,NCO:OH比在0.93:1至0.97:1的范围内。

[0023] (B)优选具有小于0.90:1的NCO:OH比。在优选的实施方式中,NCO:OH比在选自小于0.9:1、小于0.85:1、小于0.8:1、小于0.75:1或小于0.7:1的上限和具有选自0.65:1、0.7:1、

0.75:1、0.8:1、0.85:1的下限的任何组合的范围内。在更优选的实施方式中,NC0:OH比在0.7:1至0.9:1的范围内。在最优选的实施方式中,NC0:OH比为0.75:1至0.85:1。

[0024] (B) 具有小于25,000g/mol的数均分子量(M_n ,通过如以下所定义的GPC测定)。在更优选的实施方式中,所述 M_n 小于22,500、20,000、15,000、10,000、7,500或5,000g/mol。因此,更优选随量的递减顺序的各实施方式。这表示,例如,20,000g/mol比22,500g/mol更优选,和22,500g/mol比25,000g/mol更优选。在甚至更优选的实施方式中,所述 M_n 在20,000至5,000g/mol的范围内,在最优选的实施方式中,所述范围为15,000至7,500g/mol。

[0025] TPU (A) 和/或 (B) 优选是热稳定的。热稳定性定义为,与相应TPU的初始粘度相比,在160℃下6小时后的粘度变化小于±10%。如以下实施例部分所阐明的测量粘度。

[0026] 根据本发明的TPU (A) 和 (B) 的主要组分是聚酯多元醇。这些应包括结晶性或半结晶的聚酯多元醇,这些在本发明中称为半结晶聚酯多元醇,和非结晶聚酯多元醇,其包括液态聚酯多元醇和固态非结晶聚酯多元醇。聚酯多元醇是技术人员众所周知的,它们可通过聚羧酸和多元醇的反应来获得。因此,为了在不交联的情况下引入支链,在反应中可以包括少量的三官能的醇或羧酸。为了获得直链聚酯多元醇,优选大多数单体为双官能的组分。聚酯多元醇的性质可根据共聚单体的类型来调节。制备半结晶和非结晶聚酯多元醇是技术人员众所周知的。所述聚酯应含有至少两个羟基。聚酯的性质可通过不同的组分来设计。例如,单直链脂族二醇和直链脂族二酸将倾向于提供半结晶聚合物。通过增加二酸中碳链的长度或通过使用对称的芳族二酸,可获得增大的熔点。更多非结晶的材料可通过增大共聚单体的数量或引入支化的脂族共聚单体来获得。聚酯多元醇可包含其它官能团如NH或COOH,其也可以与一个或多个异氰酸酯反应。以下描述用于所述制备的适合单体。

[0027] 选择TPU (A) 和 (B) 的组分,以使获得优选的直链聚氨酯。为了获得基本上不含NC0基团的TPU,即 (B) 的优选实施方式,选择所述一个或多个异氰酸酯中的NC0基团的量(当量)小于聚酯多元醇的反应性OH、NH、COOH基团的量(当量)。

[0028] 适合用于TPU (A) 和 (B) 的聚酯应含有至少两个羟基。聚酯的性质可通过不同的组分来设计。例如,单直链脂族二醇和直链脂族二酸将倾向于提供半结晶聚合物。通过增加二酸中碳链的长度或通过使用对称的芳族二酸,可获得增大的熔点。更多非结晶的材料可通过增大共聚单体的数量或引入支化的脂族共聚单体来获得。

[0029] 适合用于TPU (A) 和 (B) 的聚酯多元醇通过优选一种或多种具有2至30个碳原子的多元醇与一种或多种优选具有2至14个碳原子的多羧酸的缩合来形成。适合的多元醇包括亚烷基二醇,特别是具有2至30个C原子的直链醇,其显示出至多四个、优选两个OH基团;二醇醚;和脂环族多元醇。适合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、丁二醇、戊二醇、己二醇、十二烷二醇、辛二醇、氯戊烷二醇、甘油单烯丙基醚、甘油单乙基醚、二乙二醇、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-双(2-羟基乙氧基)丙烷等。所述多元醇可单独或以混合物形式使用。它们优选具有100至750g/mol的分子量,它们的官能度优选是2或3。

[0030] 多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、丙三羧酸、3,3'-硫代二丙酸、丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、癸二酸、环己烷-1,2-二羧酸、1,4-环己二烯-1,2-二羧酸、3-甲基-3,5-环己二烯-1,2-二羧酸和相应的酸酐、酰氯和

酸酯如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰氯和邻苯二甲酸的二甲酯。也可使用二聚物脂肪酸,其中它们是单或多不饱和酸和/或其酯的二聚化产物。优选的二聚物脂肪酸为C10至C30的二聚物,更优选C14至C22碳的酸。适合的二聚物脂肪酸包括油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈油酸和反油酸的二聚化产物。也可使用天然脂肪和油,例如,向日葵油、大豆油、橄榄油、菜籽油、棉籽油和妥尔油的水解中获得的不饱和脂肪酸混合物的二聚化产物。除二聚物脂肪酸之外,二聚化通常导致多种量的低聚脂肪酸和单体脂肪酸残留。基于二聚物脂肪酸原材料的总重量,适合的二聚物脂肪酸具有大于75重量%的二聚酸含量。

[0031] 其它适合用于TPU (A) 和 (B) 的聚酯多元醇为聚碳酸酯多元醇。聚碳酸酯多元醇可例如通过二醇如丙二醇、丁二醇-1,4或己二醇-1,6、二乙二醇、三乙二醇或其两种或更多的混合物与二芳基碳酸酯的反应来得到。基于 ϵ -己内酯的聚酯也是适合的。聚合物链中含有一个或多个氨基甲酸酯基的聚酯多元醇也是适合的。

[0032] 其它可用于TPU (A) 和 (B) 的聚酯多元醇包括,例如,来源于油脂化学品的多元醇,和含至少部分烯烃不饱和脂肪酸的脂肪混合物和含1个碳原子至12个碳原子的至少一种醇的环氧化甘油三酯的完全开环,接着所述甘油三酯衍生物的部分酯交换以形成在烷基链中具有1个碳原子至12个碳原子的烷基酯多元醇。

[0033] 可在本发明实践中用于TPU (A) 和 (B) 的使用的可商购获得的聚酯多元醇包括半结晶或非结晶聚酯。对于本发明,应理解,术语聚酯多元醇将也包括在聚合物链末端包含氨基或羧基的聚酯。但优选的此类聚酯的组是聚酯二醇。

[0034] 优选的多羧酸为含有不大于14个碳原子的脂族和环脂族二羧酸以及含有不大于14个原子的芳族二羧酸。在更优选的实施方式中,TPU (A) 和/或 (B) 的至少一种聚酯多元醇包含邻苯二甲酸酯。应理解,本范围内的“包含邻苯二甲酸酯”将解释为:术语“邻苯二甲酸酯”也包括其衍生物,即聚酯多元醇是通过包含选自邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酐或其衍生物或它们的组合中至少一种的混合物反应获得的。在甚至更优选的实施方式中,邻苯二甲酸酯包含在所述TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇中,进一步更优选包含在根据项目b) 的TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇(以下描述的)中。在最优选的实施方式中,邻苯二甲酸酯包含在根据项目c) 的TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇(以下描述的)中。

[0035] 作为用于TPU (A) 和 (B) 合成中的适合的单体异氰酸酯,优选选择含有两个或三个NCO基团的异氰酸酯。它们包括众所周知的脂族、脂环族或芳族单体二异氰酸酯。优选的异氰酸酯选自分子量为160g/mol至500g/mol的异氰酸酯,例如芳族多异氰酸酯如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、二和四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯和它们的组合。

[0036] 也可使用脂族异氰酸酯如十二烷二异氰酸酯、二聚物脂肪酸二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,6-二异氰酸基-2,2,4-三甲基己烷、丁烷-1,4-二异氰酸酯、己烷-1,6-二异氰酸酯(HDI)、四甲氧基丁烷-1,4-二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、1,12-二异氰酸基-十二烷;环状二异氰酸酯如4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,3-环己烷或1,4-环己烯二异氰酸酯、1-甲基-2,4-二异氰酸基-环己烷、1-异氰酸基甲基-3-异氰酸基-1,5,5-三甲基环己烷(异氟尔酮二异氰酸酯,IPDI)、氢化或部分氢化MDI ([H] 12MDI (氢化) 或 [H] 6MDI

(部分氢化))、苯二甲基异氰酸酯(XDI)、四甲基-苯二甲基异氰酸酯(TMXDI)、二和四亚烷基二苯基甲烷-二异氰酸酯。

[0037] 优选的具有两个不同反应性的NCO基团的二异氰酸酯选自芳族、脂族或脂环族的二异氰酸酯的组。也可以包括至少部分低聚二异氰酸酯如脲基甲酸酯、碳二酰亚胺、来自二异氰酸酯例如HDI、MDI、IPDI或其它异氰酸酯的缩二脲缩合物。可使用脂族或芳族异氰酸酯的混合物。更优选使用芳族二异氰酸酯。

[0038] 包含在根据本发明的TPU (A) 和/或 (B) 中的至少一种聚酯多元醇可优选包含:a) 至少一种具有40至150℃、优选60至140℃、更优选80至140℃的熔点(T_m) (如通过如以下所定义的DSC测定)的半结晶聚酯多元醇,和b) 至少一种非结晶聚酯多元醇。

[0039] 包含在根据项目a)的TPU (A) 和/或 (B) 中的至少一种半结晶聚酯多元醇优选具有大于750g/mol的数均分子量(M_n,通过如以下所定义的GPC测定)。在更优选的实施方式中,所述M_n在具有选自大于750、大于1,000、大于2,000、大于3,000、大于4,000、大于5,000、大于6,000、大于7,000、大于8,000、大于9,000和大于9,500g/mol的下限和选自10,000、9,000、8,000、7,000、6,000、5,000、4,500、4,000、3,500、3,000、2,500、2,000和1,000g/mol的上限的任意组合的范围内。在甚至更优选的实施方式中,所述范围为1,000至7,000g/mol。在最优选的实施方式中,所述范围为1,000至5,000g/mol。该聚酯多元醇的组成可选自如以上列出的酸和二醇单体,它们形成结晶性聚酯。优选使用的二醇组分包括脂族二醇,如1,4-丁二醇和1,6-己二醇。

[0040] 在优选的实施方式中,基于相应TPU的总重量,所述热熔性粘合剂组合物含有5至50重量%的根据项目a)的TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇。在更优选的实施方式中,含有10至40重量%的根据项目a)的聚酯多元醇,和在最优选的实施方式中,含有15至30重量%。

[0041] 在优选的实施方式中,基于相应TPU的总重量,所述热熔性粘合剂组合物含有10至90重量%的根据项目b)的TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇。在更优选的实施方式中,含有20至80重量%的根据项目b)的聚酯多元醇,和在最优选的实施方式中,含有30至60重量%。

[0042] 所述非结晶聚酯多元醇优选具有50至-70℃、更优选30至-60℃、最优选20至-50℃的玻璃化转变温度(T_g)。所述非结晶聚酯多元醇可优选为液态聚酯多元醇,其在室温下(约25℃)的粘度优选为500-50,000mPas。

[0043] 根据项目b)的TPU (A) 和/或 (B) 的至少一种非结晶聚酯多元醇优选包含:c) 具有小于750g/mol的数均分子量(M_n)的非结晶聚酯多元醇;和d) 具有至少750g/mol的数均分子量(M_n)的非结晶聚酯多元醇。

[0044] 根据项目c)的TPU (A) 和/或 (B) 的至少一种非结晶聚酯多元醇优选具有小于750g/mol的数均分子量(M_n,通过如以下所定义的GPC测定)。在更优选的实施方式中,所述M_n在具有选自200、300、400、500、600和700g/mol的下限和选自740、700、600、500、450、400、350、300和250g/mol的上限的任意组合的范围内。在更优选的实施方式中,所述范围为700至250g/mol。在最优选的实施方式中,所述范围为600至300g/mol。该聚酯多元醇的组成可选自如以上列出的酸和二醇单体,它们形成非结晶聚酯。优选使用的二醇组分为乙二醇、二乙二醇、丙二醇和新戊二醇。

[0045] 根据项目d)的TPU (A) 和/或 (B) 的至少一种非结晶聚酯多元醇优选具有大于750g/mol的数均分子量(M_n,通过如以下所定义的GPC测定)。在更优选的实施方式中,所述M_n在具

有选自760、1,000、2,000、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000和9,750g/mol的下限和选自10,000、9,000、8,000、7,000、6,000、5,000、4,500、4,000、3,500、3,000、2,500、2,000和1,000g/mol的上限的任意组合的范围内。在更优选的实施方式中,所述范围为1,000至7,000g/mol。在最优选的实施方式中,所述范围为1,000至5,000g/mol。该聚酯多元醇的组成可选自如以上列出的酸和二醇单体,它们形成非结晶聚酯。优选使用的二醇组分包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇和新戊二醇。

[0046] 在优选的实施方式中,基于TPU的总重量,所述热熔性粘合剂组合物含有5至50重量%的根据项目c)的TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇。在更优选的实施方式中,含有10至40重量%的根据项目c)的聚酯多元醇,和在最优选的实施方式中,含有15至30重量%。

[0047] 在优选的实施方式中,基于相应TPU的总重量,所述热熔性粘合剂组合物含有10至60重量%的根据项目d)的TPU (A) 和/或 (B) 的聚酯多元醇。在更优选的实施方式中,含有20至50重量%的根据项目d)的聚酯多元醇,和在最优选的实施方式中,含有25至50重量%。

[0048] 在优选的实施方式中,根据本发明的热熔性粘合剂组合物包含TPU (A) 和/或 (B),基于相应TPU的总重量,所述TPU (A) 和/或 (B) 包含10至30重量%的化合物a);10至40重量%的化合物c);10至40重量%的化合物d);和10至25重量%的至少一种多异氰酸酯。

[0049] 在优选的实施方式中,基于相应TPU (A) 或 (B) 的总重量,所述TPU (A) 和/或 (B) 含有5至40重量%的异氰酸酯。在更优选的实施方式中,含有10至30重量%的异氰酸酯,和在最优选的实施方式中,含有10至25重量%。

[0050] 根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含重量比为5:95至95:5的 (A) 与 (B)。更优选15:85至85:15,最优选25:75至75:25。

[0051] 根据本发明的TPU (A) 和 (B) 可任选包含扩链剂。根据本发明的扩链剂为具有特定的单一定义分子量、具有小于250g/mol的分子量的短链有机分子,并且是技术人员众所周知的。示例性化合物例如公开在“The Polyurethanes Handbook”的附录1第448页,编辑David Randall和Steve Lee,John Wiley and Sons 2002中。示例性化合物为烷烃二醇,例如,1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇或类似的二醇,其可被烷基、环烷基、苯基或醚基团取代。这些扩链剂不是低聚物或聚合物。在进一步优选的实施方式中,TPU (A) 和/或 (B) 基本上不含扩链剂。

[0052] 所述TPU (A) 和/或 (B) 可进一步任选包含聚醚多元醇如聚(乙二醇)、聚(丙二醇)或聚(丁二醇)。聚醚多元醇是技术人员已知的,示例性化合物例如公开在“The Polyurethanes Handbook”,第6章,编辑David Randall和Steve Lee,John Wiley and Sons 2002中。

[0053] 在进一步优选的实施方式中,TPU (A) 和/或 (B) 基本上不含聚醚多元醇。此外,在一个优选的实施方式中,TPU (A) 和/或 (B) 基本上不含聚醚多元醇和扩链剂。

[0054] 所述TPU (A) 和 (B) 的制造是现有技术众所周知的,可在任何可加热的反应容器中进行。在典型工艺中,将多元醇组分一起混合成为熔体,任选干燥所得到的组合物,并且任选施加真空直到水分含量低于250ppm。随后,将异氰酸酯添加至所述多元醇混合物,并使该混合物反应。本领域技术人员知晓,如何确定完成反应的温度和时间。TPU可在溶剂中制备,但这不是优选的,因为在使用TPU作为热熔体之前,需要除去溶剂。

[0055] 根据本发明的热熔性粘合剂应含有至少两种如以上公开的不同的TPU (A) 和 (B)。

根据本发明的粘合剂组合物优选包含50至99.9重量%的根据本发明的(A)和(B)的总重量。更优选所述组合物包含60至95重量%的这些TPU,最优选75至90重量%。

[0056] 可含有现有技术已知的其它添加剂。术语“添加剂”包括染料、填料(例如,硅酸盐、滑石、碳酸钙、粘土或炭黑)、触变剂(例如,膨润土、热解硅酸、脲衍生物、原纤化或浆粕短纤维)、色糊和/或颜料、导电性添加剂(例如,导电性炭黑或高氯酸锂)、增塑剂、增粘剂、不同于根据本发明的TPU(A)和(B)的其它热塑性聚合物、稳定剂、粘合促进剂、流变添加剂、蜡和它们的任何组合。

[0057] 基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含0.1至50重量%的添加剂。在更优选的实施方式中,含有5至40重量%、最优选10至25重量%。在甚至更优选的实施方式中,所述添加剂选自稳定剂、粘合促进剂、增塑剂、增粘剂、不同于(A)和(B)的热塑性聚合物、和它们的组合。

[0058] 根据本发明的热熔性粘合剂组合物可含有增粘剂,例如衍生自松香酸的树脂、松香酸酯、其它松香酯,聚萜树脂,萜烯/酚醛树脂,苯乙烯化萜烯,聚 α -甲基苯乙烯, α -甲基苯乙烯-酚醛或脂族、芳族或芳族/脂族烃树脂或香豆酮/茛树脂或衍生自低分子量聚酰胺的树脂。这些增粘性树脂可任选含有OH基团,以改进不同组分的相容性。

[0059] 基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含0.1至50重量%的至少一种增粘剂。在更优选的实施方式中,含有5至40重量%、最优选10至25重量%。

[0060] 根据本发明的热熔性粘合剂组合物可含有不同于根据本发明的TPU(A)和(B)的其它热塑性聚合物。这些包括但不限于,EVA、橡胶类聚合物、苯乙烯共聚物、聚酯共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、丙烯酸系和热塑性聚氨酯。

[0061] 基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含0.1至50重量%的至少一种其它热塑性聚合物,其不同于如以上限定的TPU。在更优选的实施方式中,含有5至40重量%、最优选10至25重量%。

[0062] 基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含0.1至50重量%的至少一种填料。在更优选的实施方式中,含有5至40重量%、最优选10至25重量%。

[0063] 根据本发明的热熔性粘合剂组合物可含有增塑剂,条件是这些增塑剂不妨碍所述粘合剂的热熔性能力,例如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、蔗糖酯和磺酰胺。举例来说,可提及液态的邻苯二甲酸酯增塑剂、基于芳族酯例如苯甲酸酯的增塑剂、或固体增塑剂如邻苯二甲酸二环己酯、环己烷二甲醇二苯甲酸酯等。其它增塑剂如乙酸异丁酸蔗糖酯、邻/对甲苯磺酰胺或N-乙基-邻甲苯磺酰胺,也是适合的。

[0064] 基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含0.1至50重量%的增塑剂。在更优选的实施方式中,含有5至40重量%、最优选10至25重量%。

[0065] 作为稳定剂,可使用不同的组分,如抗氧剂、紫外稳定剂、水解稳定剂。这些组分的实例为高分子量的空间位阻酚、含硫和含磷的酚或胺。这包括空间位阻酚、多官能的酚、硫醚、取代的苯并三唑、受阻二苯甲酮和/或空间位阻的胺。水解稳定剂的实例包括低聚和/或聚合的脂族或芳族碳二酰亚胺。此类组分是可商购获得的,并且是技术人员已知的。

[0066] 作为粘合促进剂,可优选使用单体形式、低聚物形式或聚合物形式的有机官能化硅烷。

[0067] 基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物优选包含0.1至10重量%的选自稳定剂和粘合促进剂或它们的组合的化合物。在更优选的实施方式中,含有0.2至5重量%、最优选0.5至3重量%。

[0068] 在一个优选的实施方式中,基于所述组合物的总重量,根据本发明的热熔性粘合剂组合物包含:

[0069] 50至93.5重量%的两种热塑性聚氨酯共聚物(A)和(B);

[0070] 0.5至5重量%的至少一种稳定剂;

[0071] 1至20重量%的至少一种增塑剂;

[0072] 5至45重量%的至少一种增粘剂;

[0073] 至多43.5重量%的至少一种不同于(A)和(B)的热塑性聚合物。

[0074] 所述粘合剂组合物在160℃下的粘度(如以下所限定的测定)应为1,000至100,000mpas。所述粘合剂组合物的粘度优选为2,000至70,000mPas,更优选3,000至50,000mPas。

[0075] 可如同现有技术已知的进行所述粘合剂组合物的制造。制造根据本发明的TPU(A)和(B),然后将其与不同的组分和添加剂共混。这可在任何已知的装置中完成,例如,分批反应器、挤出机、混合器、捏合机或类似的机器。也可以在与异氰酸酯反应之前将一些添加剂添加至所述聚酯多元醇,条件是所述添加剂的官能性材料不妨碍多元醇与异氰酸酯之间的反应。

[0076] 根据本发明的粘合剂为热塑性非反应性热熔体,并且所述TPU优选基本上不含未反应的单体异氰酸酯。因此,降低了使用有害粘合剂的风险。在冷却时,粘合剂层将形成内聚力和粘合力。由于不需要化学交联来形成完全的粘结结合,因而这改进了用这种热熔性粘合剂粘合的产品的加工容易度。

[0077] 根据本发明的热熔性粘合剂组合物可通过用于常规TPU的任何已知方法施加至基材。

[0078] 另外,根据本发明的热熔性粘合剂组合物可使用包含下述步骤的方法施加至基材:

[0079] 1) 在没有搅拌或剪切下,在加热的容器中将所述热熔性粘合剂组合物熔融;

[0080] 2) 通过齿轮泵或活塞泵,将步骤1)中的熔融的热熔性粘合剂组合物泵送通过加热的软管;和

[0081] 3) 通过喷嘴、辊或喷头,将所述热熔性粘合剂组合物施加到基材上。

[0082] 步骤1)中的熔融温度优选低于160℃,更优选低于150℃。

[0083] 本发明的粘合剂可用于应用常规热熔性粘合剂的所有领域中。由于它的性质,本发明的热熔性粘合剂组合物可特别用于装订工业、木材粘合、平面层压、软质包装、成型包装、封边、织物层压、低压模塑和鞋类。

[0084] 实施例部分

[0085] 本发明使用下述测量方法。

[0086] 熔点和T_g

[0087] 使用能够测量到±0.01mg的微量天平和Mettler Toledo TA Instruments Q100/Q1000 DSC设备进行测定。使用钢标准物校准DSC。将10至15mg的样品称重放入铝DSC盘中,

并将盖子牢固地固定。在使用之前,将DSC室的温度设定为40℃。将样品盘和对照盘(空白)放入DSC槽室中。以每分钟15℃的冷却速率,将温度降低至-50℃。将温度保持在-50℃,然后以每分钟5℃的加热速率,升高至150℃。从热流的弯曲得到T_g,而从热流的峰值得到T_m。

[0088] 分子量测定

[0089] 在相同的色谱条件下,通过凝胶渗透色谱仪(GPC)分析各化合物/组合物的分子量和摩尔质量分布。将试样溶于N,N-二甲基乙酰胺,并使每个制备的样品溶液通过0.20μm针筒过滤器过滤到分析小瓶中。通过使用GPC分离技术的液相色谱,使用Styragel柱、N,N-二甲基乙酰胺/LiCl洗脱液和折射率检测器,在80℃下分析制备的样品溶液。基于使用聚苯乙烯标准物进行的外部校准,测定试验物质的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)。

[0090] 熔体粘度

[0091] 使用RVDV-1+型布氏粘度计测量熔体粘度,所述布氏粘度计具有Model 106温度控制器和Thermoseal设备,并用粘度标准油校准。将10至12g粘合剂称重放入一次性的铝粘度计管中。将所述管插入粘度计中,并使其在160℃下平衡30分钟。将预热的27号转子插入所述粘合剂中,并使其在160℃下旋转30分钟;根据测量的粘度范围改变转速。然后测量160℃下的初始粘度V₁。

[0092] 热稳定性

[0093] 将样品在恒温160℃(±1℃)的粘度计中保持6小时。然后,测量160℃下的粘度V₂,并如下计算经过6小时时间的粘度变化:

[0094] 变化% = [(V₂-V₁)/V₁] × 100

[0095] 开放时间

[0096] 将粘合剂预热至160℃,并使用预热的金属涂布块,将150μm厚的膜施加至MDF(中密度纤维板)。将时间设定为t=0。以5至10秒的间隔,将纸带施加至所述粘合剂,在与粘合剂接触的纸的表面上用指压。几分钟后,移去所述纸。在没有纸由于纸缺乏被粘合剂充分润湿而撕破时,出现开放时间极限。

[0097] 粘合性

[0098] 在160℃的烘箱中加热TPU 30分钟,并使用金属涂布块(25mm宽×0.25mm厚)制成膜。然后,将所述膜在室温下调理三天。三天后,将粘合剂带(10cm长)放置在相同尺寸的两个纸带之间。将木板在180℃下预热2分钟,并将所述样品放置到所述板上在180℃的烘箱中1分钟。然后,将所述板和样品从烘箱中移出,并将2kg的辊施加在样品上。使所述样品在室温下静置三天,将两片纸剥离开,以暴露所述粘合剂带。如果所述粘合剂带全部被剩余纸覆盖(3次测量的平均值),则获得100%的粘合性。所述纸料为130gsm交错纹理、被涂布和印刷的。

[0099] TPU的制备

[0100] 将聚酯多元醇和Irganox 1010称重放入玻璃烧瓶中,并在机械搅拌下加热到120℃。密封所述烧瓶,并通过真空泵施加真空1小时(压力2-5毫巴),以除去水。添加MDI薄片,并使其在130℃与羟基反应。接着,通过红外光谱观察反应,直到2200cm⁻¹处的NCO吸收消失。

[0101] 聚合物共混和配方

[0102] 将TPU聚合物A和TPU聚合物B称重放入玻璃凸缘烧瓶,并在160℃下预热30分钟。然后,使用顶置搅拌器在140℃下混合聚合物15分钟。然后,施加真空(压力2-5毫巴)15分钟,

[0122]

熔体粘度(mPa.s, 160℃下)	21,000	83,870
开放时间 (s)	180	10
粘合性 (%)	99.5	33.33