



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114008165 B

(45) 授权公告日 2023.09.19

(21) 申请号 202080045675.1

(22) 申请日 2020.06.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114008165 A

(43) 申请公布日 2022.02.01

(30) 优先权数据
62/866,142 2019.06.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/039616 2020.06.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/264159 EN 2020.12.30

(73) 专利权人 H.B. 富乐公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 B·W·卡尔森 S·达斯
D·J·范戴克 M·E·格尔
R·保罗

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.
C09J 175/06 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/30 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101307127 A, 2008.11.19
CN 107406574 A, 2017.11.28
CN 1182769 A, 1998.05.27
CN 1380346 A, 2002.11.20
US 2003162933 A1, 2003.08.28
US 4623709 A, 1986.11.18
CN 108779231 A, 2018.11.09
JP H0860129 A, 1996.03.05
US 2005137377 A1, 2005.06.23
CN 101646703 A, 2010.02.10
US 2017369632 A1, 2017.12.28
US 2014179813 A1, 2014.06.26
US 2013274401 A1, 2013.10.17
CN 106232668 A, 2016.12.14
US 6482878 B1, 2002.11.19
WO 03066700 A1, 2003.08.14
Wirts, M 等. Time course of isocyanate emission from curing polyurethane adhesives. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT. 2003, 第37卷(第39-40期), 第5467-5475页. (续)

审查员 汤淋淋

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称
具有低含量二异氰酸酯单体的可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物

(57) 摘要
本发明公开了一种可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物及其制备方法。该可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物, 该预聚物为如下物质的反应产物: 二异氰酸酯单体组分, 其包含基于该二异氰酸酯单

体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体; 至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇; 包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物; 以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物。

CN 114008165 B

[接上页]

(56) 对比文件

王恩清等. 无游离异氰酸酯聚氨酯胶粘剂的研制.《化学与粘合》.2002, (第05期), 第206-209

页.

赵飞等. 湿固化聚氨酯热熔胶发展近况.《中国胶粘剂》.2004, 第13卷(第02期), 第54-59页.

1. 一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:
异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:
二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含
基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体,和
对称二异氰酸酯单体,
至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇,
包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物,以及
包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,
所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。
2. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中非对称二异氰酸酯单体
包括二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体,对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-4,4'-二异
氰酸酯单体,并且所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至
少20重量%的二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体,以及基于所述二异氰酸酯单体组分的重
量计至少10重量%的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体。
3. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中异氰酸酯基团与存在于
所述多元醇上的羟基基团、单官能化合物的异氰酸酯反应性基团和所述多官能化合物的异
氰酸酯反应性基团的总和的化学计量比为1.15:1至1.35:1。
4. 根据权利要求2所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中异氰酸酯基团与存在于
所述多元醇上的羟基基团、单官能化合物的异氰酸酯反应性基团和所述多官能化合物的异
氰酸酯反应性基团的总和的化学计量比为1.15:1至1.35:1。
5. 根据权利要求1所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重
量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1。
6. 根据权利要求2所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重
量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1。
7. 根据权利要求3所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重
量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1。
8. 根据权利要求4所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重
量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能
化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.49:1。
10. 根据权利要求1至8中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化
热熔融粘合剂组合物还包含热塑性聚合物。
11. 根据权利要求9所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂
组合物还包含热塑性聚合物。
12. 根据权利要求1至8、11中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固
化热熔融粘合剂组合物还包含多官能湿固化交联剂。
13. 根据权利要求10所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘
合剂组合物还包含多官能湿固化交联剂。
14. 根据权利要求1至8、11中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中:

非对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体，
对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体，并且所述组合物包含：
基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计30重量%至65重量%的二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体，以及

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少10重量%的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体。

15. 根据权利要求10所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物，其中：
非对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体，
对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体，并且所述组合物包含：
基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计30重量%至65重量%的二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体，以及

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少10重量%的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体。

16. 一种用于制备可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物的方法，所述方法包括：
使以下物质反应：
至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇，
包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物，
包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物，以及
二异氰酸酯单体组分，所述二异氰酸酯单体组分包含
基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体，和
对称二异氰酸酯单体，
以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物，
所述可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

17. 根据权利要求16所述的方法，其中所述方法包括第一阶段和第二阶段，所述第一阶段包括所述反应，并且

所述第二阶段包括将多官能湿固化交联剂、催化剂或它们的组合添加到所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物中。

18. 根据权利要求16所述的方法，所述方法还包括将热塑性聚合物添加到所述组合物中。

19. 根据权利要求17所述的方法，所述方法还包括将热塑性聚合物添加到所述组合物中。

20. 根据权利要求16至19中任一项所述的方法，其中所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯。

21. 根据权利要求16至19中任一项所述的方法，其中：
非对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体，
对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体，并且所述二异氰酸酯单体组分包含：

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计30重量%至65重量%的二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体，以及

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少10重量%的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体。

22. 一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:
异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:

二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体,和
对称二异氰酸酯单体,

至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇,

包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物,以及

包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,

所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1,并且

基于所述可湿固化热熔融粘合剂组合物的重量计,所述单官能化合物和所述多官能化
合物的总和为0.1重量%至10重量%。

23. 根据权利要求22所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中:

非对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯单体,

对称二异氰酸酯单体包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯单体,并且所述组合物包含:

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计30重量%至65重量%的二苯基甲烷-2,4'-二
异氰酸酯单体,以及

基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少10重量%的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸
酯单体。

具有低含量二异氰酸酯单体的可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物

背景技术

[0001] 本发明涉及减少可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物中存在的单体二异氰酸酯含量的量。

[0002] 可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物通常基于异氰酸酯封端的预聚物(NCO-封端的预聚物)。NCO-封端的预聚物在水(例如空气湿度)的存在下反应以形成基于脲的粘合剂粘结,同时消除二氧化碳。NCO-封端的预聚物通常来源于多元醇和摩尔过量的多官能异氰酸酯,诸如单体二异氰酸酯。通常显著量的单体二异氰酸酯保留在NCO-封端的预聚物组合物中。单体二异氰酸酯的存在是不可取的。因此,需要将可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物中单体二异氰酸酯的残余量降低至小于0.1重量%。

[0003] 已使用多种方法试图从异氰酸酯反应性组合物中去除残余的单体二异氰酸酯。一种方法涉及从体系中真空汽提残余的单体二异氰酸酯。汽提是昂贵且耗时的附加纯化步骤。在已应用于聚氨酯泡沫的方法中,将异氰酸酯组分、推进剂、单官能醇、催化剂、稳定剂和聚合物多元醇共混在一起以试图制备具有低残余单体二异氰酸酯的泡沫(参见例如EP 2894181A)。在降低单体二异氰酸酯含量的另一种方法中,使非对称二异氰酸酯(诸如二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI))与多元醇反应。其他方法涉及在第一阶段使2,4'-MDI与二醇反应,并且任选地在第二阶段使所得反应性聚氨酯与聚酯多元醇反应(参见例如US 2004/0162385)。

[0004] 将单官能醇添加到异氰酸酯封端的预聚物中可显著地降低所得异氰酸酯封端的预聚物的粘合性能。添加低分子量二醇可显著地增加所得异氰酸酯封端的预聚物的粘度,使得组合物不适用于商业粘合剂涂覆设备中。

[0005] 仍然需要找到更有效和方便的方法,用于将可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物中单体二异氰酸酯的残余量降低至小于0.1%,同时还获得适用于商业应用的可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明的特征在于一种可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的2,4'-二异氰酸酯单体以及基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少10重量%的4,4'-对称二异氰酸酯单体;至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

[0007] 在一个实施方案中,异氰酸酯基团与存在于所述多元醇上的羟基基团、第一单官能化合物的异氰酸酯反应性基团和所述多官能化合物的异氰酸酯反应性基团的总和的化

学计量比为1.15:1至1.35:1。

[0008] 在一些实施方案中,所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1。在其他实施方案中,所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.49:1。

[0009] 在其他实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含热塑性聚合物。在另一个实施方案中,可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含多官能湿固化交联剂。

[0010] 在另一方面,本发明的特征在于一种用于制备可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物的方法,其中所述方法包括使以下物质反应:至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物;以及二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体,以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。在一个实施方案中,所述方法包括第一阶段和第二阶段,其中所述第一阶段包括所述反应,并且所述第二阶段包括将多官能湿固化交联剂、催化剂或它们的组合添加到所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物中。在一些实施方案中,所述方法还包括添加热塑性聚合物。在所述方法的一个实施方案中,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯。

[0011] 在另一方面,本发明的特征在于一种可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体;至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

[0012] 在其他方面,本发明的特征在于一种可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体;至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1,并且基于所述可湿固化热熔融粘合剂组合物的重量计,所述单官能化合物和所述多官能化合物的总和为0.1重量%至10重量%。

[0013] 通过以下优选实施方案的说明以及权利要求书,其它特征和优点将显而易见。

[0014] 术语表

[0015] 关于本发明,这些术语具有下述含义:

[0016] 术语“异氰酸酯反应性基团”意指与异氰酸酯反应的基团。

[0017] 术语“多官能化合物”意指包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400克/摩尔(g/mol)的化合物。

具体实施方式

[0018] 可湿固化聚氨酯热熔粘合剂组合物包含异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该预聚物是如下物质的反应产物:非对称二异氰酸酯、对称二异氰酸酯、至少一种数均分子量(Mn)大于1000g/mol的多元醇、包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物。热熔粘合剂组合物包含不大于0.3重量%、不大于0.2重量%或甚至不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体(例如残余二异氰酸酯单体)。

[0019] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物优选地包含基于异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的重量计不大于0.3重量%、不大于0.2重量%或甚至不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。任用地用异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物之外的组分配制可湿固化热熔粘合剂组合物。因此,当用包含基于异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的重量计大于0.1重量%的二异氰酸酯单体的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物配制可湿固化热熔粘合剂组合物时,所得可湿固化热熔粘合剂组合物可包含不大于0.3重量%、不大于0.2重量%或甚至不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体(基于可湿固化热熔粘合剂组合物的重量计),这是由于存在一定量的除异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物之外的组分,该量足以降低二异氰酸酯单体在作为整体的组合物中的百分比。

[0020] 可湿固化热熔粘合剂组合物优选地包含至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重量%、不大于100重量%、不大于95重量%、不大于90重量%、不大于85重量%或甚至25重量%至100重量%的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。

[0021] 由多官能化合物贡献的异氰酸酯反应性基团的当量与由单官能化合物贡献的异氰酸酯反应性基团的当量的比率优选地为至少0.5:1、至少1:1或至少2:1。

[0022] 异氰酸酯基团(NCO)与存在于多元醇上的羟基(OH)、第一单官能化合物的异氰酸酯反应性基团和多官能化合物的异氰酸酯反应性基团的总和的化学计量比优选地不大于1.60:1、不大于1.50:1、不大于1.40:1、不大于1.35:1、不大于1.25:1、至少1.10:1、1.15:1至1.50:1或甚至1.15:1至1.35:1。为了便于参考,该比率称为NCO:OH比率。应当理解,单官能化合物和多官能化合物的异氰酸酯反应性官能团可以不是羟基。因此,NCO:OH比率的OH组分广义地指异氰酸酯反应性官能团而不仅仅是OH基团。

[0023] 用于形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的单官能化合物(M)的重量与多官能化合物(D)的比率的重量(M:D)优选地为0.1:1至小于10:1、0.1:1至不大于0.6:1、0.1:1至小于0.5:1、0.2:1至小于0.5:1、0.3:1至小于0.5:1、0.4:1至小于0.5:1或甚至0.4:1至小于0.49:1。

[0024] 热熔粘合剂组合物优选地处于施加温度、处于120°C、130°C、140°C、150°C或甚至160°C表现出小于12%/小时、小于8%/小时或甚至小于4%/小时的粘度增加。

[0025] 热熔粘合剂组合物可配制成处于施加温度、处于160°C、150°C、140°C、130°C或甚至120°C表现出任何合适的粘度,包括不大于30,000厘泊(cP)、不大于20,000cP、不大于15,000cP、不大于10,000cP或甚至不大于5000cP。

[0026] 本发明人已惊奇地发现,异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物可在单个阶段中由不对称二异氰酸酯、至少一种 M_n 大于1000g/mol的多元醇、分子量不大于400g/mol的单官能化合物以及分子量不大于400g/mol的多官能化合物的反应形成,同时保持异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物具有足够的反应性以提供具有可用的粘合特性和适用于商业涂覆器的粘度的可湿固化热熔融粘合剂组合物。尽管异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物可在单个阶段中形成(即使二异氰酸酯、多元醇、单官能化合物和多官能化合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物),但其也可在多个阶段中形成,包括例如在第一阶段中使二异氰酸酯和多元醇反应,随后与单官能化合物反应,并且然后与多官能化合物反应;在第一阶段中使二异氰酸酯和多元醇反应,随后与多官能化合物反应,并且然后与单官能化合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;在第一阶段中使二异氰酸酯和多元醇反应,随后与多官能化合物和单官能化合物的混合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;在第一阶段中使二异氰酸酯、多元醇和单官能化合物反应,随后与多官能化合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;在第一阶段中使二异氰酸酯、多元醇和多官能化合物反应,随后与单官能化合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;在第一阶段中使二异氰酸酯与单官能化合物反应,随后与多元醇和多官能化合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;使二异氰酸酯与多官能化合物反应,随后与多元醇和单官能化合物反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物;使二异氰酸酯与单官能化合物和多官能化合物的反应,随后随后与多元醇反应以形成聚氨酯预聚物;以及它们的组合。在每个上述反应中,可添加单个或多个各种组分。例如,多元醇可以是多于一种多元醇,可在每个阶段添加至少一种多元醇,以及它们的组合。

[0027] 使二异氰酸酯、多元醇、单官能化合物和多官能化合物以任何顺序和组合反应可在多种条件(包括例如60°C至160°C范围内的温度)下发生。

[0028] 单官能化合物

[0029] 单官能化合物包含一个异氰酸酯反应性官能团,例如羟基(例如伯羟基、仲羟基或叔羟基)、胺(例如伯胺或仲胺)、硫醇(例如伯硫醇、仲硫醇或叔硫醇)和羧酸基团。单官能化合物可以是支化的、未支化的、芳族的、脂族的以及它们的组合。单官能化合物任选地用与异氰酸酯反应性官能团相对的末端上的硅烷基团或与异氰酸酯反应性官能团相对的末端上的噁唑烷封端。

[0030] 一类可用的单官能化合物的一个示例是具有2至20个碳原子的醇,包括例如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、二十烷醇以及它们的组合。包含硅烷基团的单官能化合物的示例包括氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷、它们的乙氧基和甲氧基/乙氧基型式、以及它们的组合。

[0031] 单官能化合物具有不大于400克/摩尔(g/mol)、不大于300g/mol或甚至不大于200g/mol的分子量。

[0032] 多官能化合物

[0033] 多官能化合物包含至少两个异氰酸酯反应性基团。异氰酸酯反应性官能团独立地选自羟基(例如伯羟基、仲羟基或叔羟基以及它们的组合)、胺(例如伯胺、仲胺以及它们的

组合)、硫醇(例如伯硫醇、仲硫醇或叔硫醇以及它们的组合)、羧酸基团以及它们的组合。多官能化合物可以是支化的、未支化的、芳族的、脂族的以及它们的组合。可用的多官能化合物包括例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇、2,4,4-三甲基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、己二胺、乙二胺、4,4'-亚甲基双[N-仲丁基苯胺]、乙醇胺、异山梨醇、双酚A的烷氧基化产物、双酚F的烷氧基化产物、异构二羟基蒽的烷氧基化产物、异构二羟基萘的烷氧基化产物、儿茶酚的烷氧基化产物、间苯二酚的烷氧基化产物、每个芳族羟基具有不超过8个烷氧基单元的氢醌的烷氧基化产物、以及它们的组合。

[0034] 多官能化合物任选地包含至少一个硅烷基团。包含至少一个硅烷基团的多官能化合物的示例包括[3-(2-氨基乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、[3-(2-氨基乙基氨基)丙基]甲基二甲氧基硅烷、脲基丙基三甲氧基硅烷、三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯、它们的乙氧基和甲氧基/乙氧基型式、以及它们的组合。

[0035] 多官能化合物具有不大于400克/摩尔(g/mol)、不大于300g/mol、不大于200g/mol或甚至不大于150g/mol的分子量。

[0036] 基于可湿固化热熔融粘合剂组合物的总重量计,单官能化合物和多官能化合物的量的总和为0.1重量%至10重量%、0.25重量%至5重量%、0.5重量%至4重量%或甚至0.75重量%至3重量%。

[0037] 二异氰酸酯单体组分

[0038] 二异氰酸酯单体组分包括非对称二异氰酸酯单体和对称单体。合适的非对称二异氰酸酯单体包括芳族、环脂族和脂族非对称二异氰酸酯单体。基于用于制备异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的二异氰酸酯单体的总量计,二异氰酸酯单体组分包含至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少40重量%、至少45重量%、20重量%至80重量%、25重量%至70重量%、30重量%至65重量%或甚至45重量%至60重量%的非对称二异氰酸酯单体。基于用于制备异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的二异氰酸酯单体的总量计,二异氰酸酯单体组分优选地包含不大于80重量%、不大于75重量%、不大于70重量%、不大于60重量%或甚至不大于55重量%、40重量%至75重量%、45重量%至70重量%或甚至45重量%至60重量%的对称二异氰酸酯单体。

[0039] 合适的非对称芳族二异氰酸酯单体包括例如二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯(即2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)(例如2,4-TDI)以及它们的混合物。合适的非对称环脂族二异氰酸酯包括例如1-异氰酸根合甲基-3-异氰酸根合-1,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、1-甲基-2,4-二异氰酸根合-环己烷、1,4-二异氰酸根合-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI)、上述芳族二异氰酸酯的氢化产物(例如氢化2,4'-MDI)以及它们的组合。合适的非对称脂族二异氰酸酯包括例如1,6-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二异氰酸根合-2,4,4-三甲基己烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯以及它们的组合。

[0040] 对称二异氰酸酯单体的可用示例包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(即4,4'-MDI)、氢化4,4'-MDI、2,6-TDI、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、萘-1,4-二异氰酸酯(NDI)以及它们的混合物。

[0041] 2,4'-MDI的市售来源通常包括2,4'-MDI、4,4'-MDI和二苯基甲烷-2,2'-二异氰酸

酯(即2,2'-MDI)的混合物。特别可用的2,4'-MDI的来源包括基于二异氰酸酯单体、2,4'-MDI/4,4'-MDI的50/50混合物、2,4'-MDI/4,4'-MDI的30/70混合物或甚至2,4'-MDI/4,4'-MDI的35/65混合物的重量至少20重量%、至少25重量%或甚至至少30重量%的2,4'-MDI,不大于80%、不大于70%或甚至不大于60%的4,4'-MDI,任选地2,2'-MDI以及它们的组合。

[0042] 可用的二异氰酸酯单体可以多种商品名,包括例如以DESMODUR系列商品名商购自科思创有限责任公司(COVESTRO LLC)(宾夕法尼亚州匹兹堡(Pittsburgh, Pennsylvania)),包括例如包括至少50%2,4'-MDI、至少39.2%4,4'-MDI和不大于0.8%2,2'-MDI的DESMODUR 2460M单体二苯基甲烷二异氰酸酯,如制造商所报告。

[0043] 多元醇

[0044] 用于形成异氰酸酯封端的预聚物的多元醇包括至少约2的平均羟基官能度和至少1000g/mol、至少1500g/mol、1000g/mol至10,000g/mol或甚至1,000g/mol至5,000g/mol的数均分子量。多元醇可以是适用于获得所需可湿固化粘合剂组合物和异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的任何多元醇或多元醇的组合。可用的多元醇类别包括例如聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚缩醛以及它们的组合。

[0045] 可用的聚酯多元醇包括例如结晶聚酯多元醇、无定形聚酯多元醇和液体聚酯多元醇。合适的聚酯多元醇包括例如衍生自二羧酸(脂族、环脂族、芳脂族、芳族和杂环二羧酸)、二羧酸衍生物(例如酸酐、酯和酰氯)、脂族二醇、环脂族二醇、直链二醇、支链二醇以及它们的组合的聚酯多元醇。聚酯多元醇可由其衍生的可用的二羧酸和酸酐的示例包括己二酸、琥珀酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、环己烷二酸、戊二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、二聚脂肪酸、三聚脂肪酸、偏苯三酸、偏苯三酸酐以及它们的组合。聚酯多元醇可由其衍生的可用的脂族二醇的示例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、己烯二醇、己炔二醇、1,7-庚二醇、庚烯二醇、庚炔二醇、1,8-辛二醇、辛烯二醇、辛炔二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和葡萄糖以及它们的组合。

[0046] 合适的结晶聚酯多元醇的具体示例包括聚(己二酸己二醇酯)多元醇、聚(己二酸己二醇酯新戊二醇)多元醇、聚(己二酸丁二醇酯)多元醇、聚-ε-己内酯多元醇、聚(十二烷二酸己二醇酯)多元醇、聚(己二酸对苯二甲酸己二醇酯)多元醇以及它们的组合。

[0047] 可用的无定形聚酯多元醇的具体示例包括聚(邻苯二甲酸己二醇酯)多元醇;聚(己二酸新戊二醇酯)多元醇;聚(邻苯二甲酸新戊二醇酯)多元醇;聚(邻苯二甲酸新戊二醇己二醇酯)多元醇;聚(邻苯二甲酸二乙二醇酯)多元醇;聚(乙二醇己二酸对苯二甲酸酯)多元醇;聚对苯二甲酸乙二醇酯多元醇;乙二醇、己二醇、新戊二醇、己二酸和对苯二甲酸的无规共聚物二醇;以及它们的组合。

[0048] 可用的市售聚酯多元醇可以多种商品名,包括例如DYNACOLL系列商品名购自赢创(Evonik)(新泽西州帕西波尼(Parsippany, New Jersey)),包括例如DYNACOLL 7110、7111、7130、7131、7140和7150无定形聚酯多元醇;DYNACOLL 7210、7230、7231、7500和7255液体聚酯多元醇;以及DYNACOLL 7362、7360、7363、7361、7381、7380、7330、7320、7340、7331、7390、7321和7490结晶聚酯多元醇。

[0049] 合适的聚醚多元醇包括例如环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丁烷的均聚物；环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物；环氧丙烷和环氧丁烷的共聚物；环氧丁烷和环氧乙烷的共聚物以及它们的混合物。合适的聚醚多元醇的具体示例包括例如聚乙二醇、聚四亚甲基二醇、聚丙二醇以及它们的组合。聚醚多元醇共聚物可具有多种构型，包括例如无规构型和嵌段构型。

[0050] 合适的市售聚醚多元醇可以多种商品名，包括例如VORANOL 220-056聚醚多元醇购自陶氏化学公司(Dow Chemical)(密歇根州米德兰(Midland, Michigan))、DESMOPHEN 2061BD聚丙烯醚多元醇、ARCOL PPG-2000聚丙二醇、ARCOL PPG-1000聚丙二醇和ACCLAIM Polyol 703购自科思创有限责任公司(宾夕法尼亚州匹兹堡)、TERATHANE 1000聚醚二醇购自美国英威达(Invista North America)(堪萨斯州威奇托(Wichita, Kansas))以及PolyG聚丙二醇购自丰碑化学肯塔基州有限责任公司(Monument Chemical Kentucky LLC)(肯塔基州勃兰登堡(Brandenburg, Kentucky))。

[0051] 交联剂

[0052] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含多官能交联剂。可用的交联剂包括平均官能度大于二(例如，大于两个官能团、至少三个官能团、至少四个官能团以及它们的混合物)的多官能化合物，包括例如大于二异氰酸酯、三异氰酸酯、四异氰酸酯以及它们的混合物。合适的交联剂可以多种商品名，包括例如DESMODUR系列商品名商购自科思创有限责任公司(宾夕法尼亚州匹兹堡)，包括例如DESMODUR N 3300己烷二异氰酸酯(HDI)三聚物、DESMODUR N 3200A HDI-缩二脲、DESMODUR ECO N 7300五亚甲基二异氰酸酯(PDI)三聚物、DESMODUR N 3400HDI-脲二酮和DESMODUR Z2470异佛尔酮多异氰酸酯。

[0053] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含0重量%至10重量%或甚至0.1重量%至10重量%的交联剂。

[0054] 附加组分

[0055] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含多种附加组分，包括例如催化剂、热塑性聚合物、增粘剂、增塑剂、蜡、稳定剂、抗氧化剂、填料(滑石、粘土、二氧化硅以及其处理过的形式)、炭黑和云母、微粒(包括例如微球(例如玻璃微球、聚合物微球以及它们的组合))、紫外线(UV)清除剂和吸收剂、颜料(例如反应性或非反应性氧化物)、荧光剂、气味掩模、增粘剂(即基于硅烷的增粘剂)、表面活性剂、消泡剂以及它们的组合。

[0056] 可用的任选催化剂有利于固化并且包括醚和吗啉官能团(例如2,2'-二吗啉基乙基醚、二(2,6-二甲基吗啉基乙基)醚和4,4'-(氧基二-2,1-乙烷二基)双-吗啉)；基于锡、铁、锌、钛、铋和钾的有机金属化合物，包括例如羧酸的锡(II)盐(例如乙酸锡(II))以及己酸乙酯和己酸二乙酯、羧酸二烷基锡(IV)。用于形成有机金属催化剂的羧酸可包括任何数目的碳原子，包括例如2至32个碳原子，并且可以是二羧酸。可用的酸包括例如己二酸、马来酸、富马酸、丙二酸、琥珀酸、庚二酸、对苯二甲酸、苯乙酸、苯甲酸、乙酸、丙酸以及2-乙基己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸。催化剂的示例包括二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(2-乙基己酸)二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、马来酸二辛基锡、双(2-乙基己酸)二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、乙酸三丁基锡、二月桂酸双(β-甲氧基羰基乙基)锡和二月桂酸双(β-乙酰基乙基)锡。

[0057] 合适的催化剂可以多种商品名，包括例如JEFFCAT DMDEE 4,4'-(氧基二-2,1-乙烷二基)双-吗啉商购获得，其可购自亨斯迈公司(Huntsman Corp.)(德克萨斯州休斯顿

(Houston, Texas))。

[0058] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含0.01重量%至2重量%或甚至0.05重量%至1重量%的催化剂。

[0059] 可用的热塑性聚合物包括例如聚乙酸乙烯酯(例如乙烯乙酸乙烯酯共聚物); 乙烯乙酸乙烯酯/乙烯醇共聚物; 聚乙烯醇缩醛; 聚乙烯醇缩丁醛; 乙烯丁酸乙烯酯共聚物; 乙烯丙烯酸共聚物; 乙烯甲基丙烯酸共聚物; 乙烯丙烯酰胺共聚物; 乙烯甲基丙烯酰胺共聚物; 聚(甲基)丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、乙烯丙烯酸乙酯、乙烯丙烯酸正丁酯和乙烯丙烯酸羟乙酯); 乙烯丙烯酸正丁酯-一氧化碳三元共聚物; 聚丙烯腈; 聚烯烃(例如聚丙烯和聚乙烯); 热塑性聚氨酯; 丁烯/聚(亚烷基醚)邻苯二甲酸酯; 热塑性聚酯(例如热塑性聚酯/聚醚共聚物); 乙烯-丙烯-二烯三元共聚物; 天然橡胶和其他聚异戊二烯; 苯乙烯-丁二烯共聚物; 丙烯腈-丁二烯共聚物; 聚丁二烯; 聚异丁烯; 聚氯乙烯; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯的嵌段共聚物; 聚苯乙烯; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物; 聚氯乙烯; 聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯; 聚六氟丙烯; 聚三氟氯乙烯; 聚氟乙烯; 聚偏氟乙烯; 聚酰胺; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚甲醛; 聚碳酸酯; 聚硫化物; 聚苯硫醚; 聚砜; 聚醚砜; 纤维素; 环氧树脂; 聚酯; 酚醛树脂; 聚氨酯; 以及它们的组合。

[0060] 可用的市售热塑性聚合物包括例如可以DYNACOLL系列商品名购自赢创工业股份公司(EVONIK Industries AG)(德国(Germany))的热塑性聚合物, 包括例如玻璃化转变温度为85°C并且重均分子量为27,000g/mol的DYNACOLL AC 1920甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯共聚物, 以及玻璃化转变温度为60°C并且重均分子量为55,000g/mol的DYNACOLL AC1630甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯共聚物, 以HYTREL系列商品名购自杜邦公司(DuPont de Nemours, Inc.)(特拉华州威明顿市(Wilmington, Delaware))的热塑性聚酯弹性体, 以及以RITEFLEX系列商品名购自泰科纳(Ticona GmbH)(德国)的热塑性聚酯弹性体。

[0061] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含0重量%至不大于60重量%、至少5重量%、至少10重量%、5重量%至50重量%、10重量%至40重量%或甚至10重量%至30重量%的热塑性聚合物。

[0062] 可用的增粘剂包括例如芳族、脂族和环脂族烃树脂、混合的芳族和脂族改性的树脂、芳族改性的烃树脂以及它们的氢化型式; 萜烯、改性的萜烯以及它们的氢化型式; 松香酯(例如甘油松香酯、季戊四醇松香酯和它们氢化型式); 以及它们的组合。可用的芳族树脂包括例如芳族改性的烃树脂、 α -甲基苯乙烯树脂、苯并呋喃-茛树脂和苯乙烯化萜烯树脂、多酚、聚萜烯以及它们的组合。可用的脂族和环脂族石油烃树脂包括例如支链和非支链C5至C9树脂以及它们的氢化衍生物。可用的聚萜烯树脂包括天然萜烯的共聚物和三元共聚物(例如苯乙烯-萜烯、 α -甲基苯乙烯-萜烯和乙烯基甲苯-萜烯)。可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含0重量%至不大于60重量%、至少0.1重量%、0.1重量%至55重量%、1重量%至50重量%或甚至1重量%至45重量%的增粘剂。

[0063] 可湿固化热熔融粘合剂组合物中任选的热塑性聚合物和任选的增粘剂的总和可以是0重量%至不大于80重量%、至少5重量%、至少10重量%、5重量%至75重量%、10重量%至70重量%、10重量%至60重量%的可湿固化热熔融粘合剂组合物。

[0064] 一类可用的稳定剂包括碳二亚胺稳定剂(例如,来自朗盛公司(Lanxess)(德国)的STABAXOL 7000)。

[0065] 可用的市售抗氧化剂的示例包括购自巴斯夫(BASF)(德国)的IRGANOX 565、1010和1076受阻酚抗氧化剂,以及购自大湖化学公司(Great Lakes Chemicals)(印第安纳州西拉斐特(West Lafayette, Indiana))的ANOX 20受阻酚抗氧化剂。这些抗氧化剂可用作自由基清除剂,并且可单独使用或与其他抗氧化剂组合使用,该其他抗氧化剂包括例如亚磷酸盐抗氧化剂(例如购自巴斯夫的IRGAFOS 168)。其他抗氧化剂包括购自氰特工业公司(Cytec Industries)(康涅狄格州斯坦福(Stamford, Conn.))的CYANOX LTDP硫醚抗氧化剂,以及购自雅宝公司(Albemarle)(路易斯安那州巴吞鲁日(Baton Rouge, Louisiana))的ETHANOX 330受阻酚抗氧化剂。

[0066] 可用的颜料的示例包括无机颜料、有机颜料、反应性颜料和非反应性颜料以及它们的组合。

[0067] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含有机官能硅烷增粘剂。优选的有机官能硅烷增粘剂包括甲硅烷基基团,诸如烷氧基甲硅烷基、芳氧基甲硅烷基以及它们的组合。可用的烷氧基甲硅烷基基团的示例包括甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基、丙氧基甲硅烷基、丁氧基甲硅烷基以及酰氧基甲硅烷基反应性基团包括例如各种酸(包括如乙酸、2-乙基己酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸)的甲硅烷基酯。

[0068] 合适的基于硅烷的增粘剂包括例如环氧缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、烷氧基氨基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、以及它们的乙氧基和甲氧基/乙氧基型式、硫丙基三甲氧基硅烷、以及它们的混合物。

[0069] 合适的市售增粘剂可以多种商品名,包括例如SILQUEST A-187、A-174、A-186、A-171、A-172、A-137和A-162购得,所有这些均可购自迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials)(纽约州沃特福德(Waterford, New York))。

[0070] 可湿固化热熔融粘合剂组合物任选地包含0.1重量%至3重量%、0.1重量%至2重量%或甚至0.2重量%至1.5重量%的增粘剂。

[0071] 用途

[0072] 可湿固化热熔融粘合剂组合物可使用任何合适的施加方法施加,该方法包括例如自动细线分配、喷射分配、狭槽模涂、辊涂、凹版涂布、转移涂布、图案涂布、丝网印刷、喷涂、长丝涂布、通过挤出、气刀、拖刀、刷涂、浸渍、刮涂刀、照相凹版涂布、轮转凹版涂布以及它们的组合。可湿固化粘合剂组合物可作为连续或不连续涂层、以单层或多层、以及它们的组合施加。

[0073] 可配制可湿固化热熔融粘合剂组合物用于在多种温度下施加,该温度包括例如60°C至约200°C、80°C至175°C、90°C至120°C或甚至120°C至160°C。

[0074] 任选地,使用用于增强对基材表面的粘附性的任何合适的方法对施加可湿固化热熔融粘合剂组合物的基材表面进行表面处理以增强粘附性,该方法包括例如电晕处理、化学处理(例如化学蚀刻)、火焰处理、磨蚀以及它们的组合。

[0075] 可湿固化热熔融粘合剂组合物可配制成适用于粘结多种基材,包括例如刚性基材

(即不能由个体使用双手使基材弯曲或如果试图用双手使基材弯曲,则会断裂)、柔性基材(例如柔性基材(即可使用不大于双手的力使基材弯曲)、多孔基材、导电基材、绝缘基材以及它们的组合,和多种形式的基材,包括例如纤维、线、纱线、织造物、非织造物、膜(例如聚合物膜、金属化聚合物膜、连续膜、不连续膜以及它们的组合)、箔(例如金属箔)、片材(例如金属片材、聚合物片材、连续片材、不连续片材以及它们的组合)、以及它们的组合。

[0076] 可用的基材包括例如聚合物(例如聚碳酸酯、聚烯烃(例如聚丙烯、聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯和定向聚丙烯、聚烯烃和其他共聚单体的共聚物)、聚醚对苯二甲酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-甲基丙烯酸离聚物、乙烯-乙醇醇、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺例如尼龙-6和尼龙-6,6、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、纤维素、聚苯乙烯和环氧树脂)、聚合物复合材料(例如,聚合物与金属、纤维素、玻璃、聚合物以及它们的组合的复合材料)、金属(铝、铜、锌、铅、金、银、铂和镁,以及金属合金,诸如钢、锡、黄铜以及镁铝合金)、碳纤维复合材料、其他基于纤维的复合材料、石墨烯、填料、玻璃(例如,碱-铝硅酸盐钢化玻璃和硼硅酸盐玻璃)、石英、氮化硼、氮化镓、蓝宝石、硅、碳化物、陶瓷以及它们的组合。

[0077] 本发明现在将通过以下实施例加以描述。除非另外指明,否则实施例中所述的所有份数、比率、百分比和量均按重量计。

[0078] 实施例

[0079] 测试程序

[0080] 实施例中使用的测试程序包括以下程序。除非另外指明,否则所有比率和百分比均按重量计。除非另外指明,否则程序在室温(即,从约20°C至约25°C的环境温度)下进行。

[0081] NCO%测定

[0082] 异氰酸酯含量根据题为“氨基甲酸酯材料或预聚物中异氰酸酯基团的标准测试方法(Standard Test Method for Isocyanate Groups In Urethane Materials or Prepolymers)”的ASTM D2572测定。

[0083] 残余二异氰酸酯单体重量%测定

[0084] 使用配备有RESTEK ULTRA C18 5 μ m,150 \times 4.6mm柱(或等同物)和设定在254nm波长下的检测器的反相HPLC(高效液相色谱)测定二异氰酸酯单体重量%。在梯度洗脱期间使用的移动相是乙腈和含水乙酸铵缓冲液(20mM,pH 6.0)。根据OSHA方法47,《分析方法手册(Analytical Methods Manual)》(1985)制备标准物,以下除外:在初始衍生化步骤中使用1.4g的1-(2-吡啶基)哌嗪(“1-2PP”)而不是0.7g,并且不使用干燥氮气流减少二氯甲烷的体积。通过向待测试的样品中添加过量的1-2PP(大约0.5g称重,精确至0.0001g),将样品溶解在无水四氢呋喃(THF)中,并且在容量瓶中用无水THF将样品稀释至50mL来制备测试样品。通过用移动相溶液稀释来调节浓度以适配在标准曲线的工作范围内。

[0085] 粘度测试方法

[0086] 熔体粘度在一定温度下使用Brookfield Thermosel粘度计型号DX2TRVKBO DV2T Extra来测定,该粘度计使用27号心轴和足以获得20%至80%扭矩的旋转速度。

[0087] 每小时粘度增加%测试方法

[0088] 通过根据粘度测试方法测量组合物在温度(T)下在数小时(t)的时间段内的粘度来确定每小时粘度增加%。将最低粘度读数记录为 V_i ,并且将数小时(t)时间段内的最高粘

度读数记录为 V_t 。根据下式计算每小时粘度增加百分比：每小时粘度增加% = $[(V_t - V_i) / V_i] * 100 / t$ 。

[0089] 实施例1

[0090] 分三个阶段制备可湿固化热熔融粘合剂组合物。

[0091] 所用的每种组分的量如表1所示。在第一阶段，在氮气下将 M_n 为约2000的聚丙二醇多元醇与DYNACOLL AC 1630甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯共聚物混合，并且将温度升高至130℃。在DYNACOLL AC 1630完全熔融后，施加真空约1小时以干燥混合物。然后将 M_n 为约3500的PIOTHANE 3500HA结晶聚酯多元醇和 M_n 为约3500的PIOTHANE3500HD结晶聚酯多元醇添加到混合物中，将温度降低至100℃，并且再次施加真空约1小时以干燥混合物。然后将含有至少50重量%的2,4'-MDI的DESMODUR 2460M单体MDI添加到混合物中并且使反应进行一小时。

[0092] 在第二阶段，将二甘醇和1-己醇添加到混合物中。将混合物保持在氮气下并且使其反应两小时。

[0093] 在第三阶段，在搅拌下添加DESMODUR N3300A脂族多异氰酸酯、DESMODUR ECO N 7300脂族多异氰酸酯和JEFFCAT DMDEE二吗啉基二乙醚直至均匀，并且施加真空约20分钟。

[0094] 根据上述相应测试方法测定粘度、第二阶段和第三阶段后的NCO%以及第三阶段后的残余二异氰酸酯单体%。在130℃下测定粘度。在130℃的温度下在4小时的时间段内测定实施例1的热熔融粘合剂组合物的每小时粘度增加%。结果在表1中示出。计算第1阶段和第2阶段的NCO:OH比率，并且值在表1中报告。

[0095] 表1

[0096]

	1
聚丙二醇	42.69
DYNACOLL AC 1630	31.64
PIOTHANE 3500HA	10.11
PIOTHANE 3500HD	3.29
DESMODUR 2460M	9.52
二甘醇	0.44
1-己醇	0.21
DESMODUR N3300A	1.00
DESMODUR ECO N 7300	1.00
DMDEE	0.10
第1阶段	
NCO:OH	1.54:1
第2阶段	
NCO%	0.70
NCO:OH	1.27:1
第3阶段	
NCO%	1.12
二异氰酸酯单体%	0.069

130℃下的粘度(cP)	12,050
4小时的时间段内的每小时粘度增加%	4.1

[0097] 比较例1

[0098] 分两个阶段方法制备异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。在第一阶段,将37.51重量%的Mn为约2000的聚四亚甲基醚二醇和37.51重量%的Mn为约3500的PIOTHANE 3500HD结晶聚酯多元醇添加到反应器中,加热至120℃,并且施加真空约一小时以干燥混合物。然后将温度降低至100℃。然后将19.23重量%的LUPRANATE M(4,4'-MDI)添加到混合物中并且使反应进行一小时。

[0099] 在第二阶段,将1.95重量%的二甘醇和3.75重量%的1-己醇添加到混合物中。将混合物保持在氮气下并且使其反应四小时。然后添加0.05重量%的MODAFLOW丙烯酸类树脂。

[0100] 所得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的NCO:OH比率为1.18:1,NCO%为1.06%,并且在120℃下的粘度为5387cP。在120℃下1小时内的粘度增加%为4.6%。残余二异氰酸酯单体为0.367%。

[0101] 实施例2

[0102] 分两个阶段方法制备异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。在第一阶段,将37.51重量%的Mn为约2000的聚四亚甲基醚二醇和37.51%的Mn为约3500的PIOTHANE 3500HD结晶聚酯多元醇添加到反应器中,加热至120℃,并且施加真空约一小时以干燥混合物。然后将温度降低至100℃。然后将含有至少50重量%的2,4'-MDI的19.25重量%的DESMODUR2460M单体MDI添加到混合物中并且使反应进行一小时。

[0103] 在第二阶段,将1.94重量%的二甘醇和3.74重量%的1-己醇添加到混合物中。将混合物保持在氮气下并且使其反应四小时。然后添加0.05重量%的MODAFLOW丙烯酸类树脂。

[0104] 所得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的NCO:OH比率为1.18:1,NCO%为1.06%,并且在120℃下的粘度为4387cP。在120℃下1小时内的粘度增加%为4.0%。残余二异氰酸酯单体为0.104%。

[0105] 实施例3和4

[0106] 除了使用DYNACOLL AC 1920甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯共聚物代替DYNACOLL AC 1630并且使用Mn为约3500的HOOPOL F-931结晶聚酯多元醇代替PIOTHANE 3500HA和PIOTHANE 3500HD之外,根据上文在实施例1中所述的方法制备实施例3和4的可湿固化热熔融粘合剂组合物。每种组分的量如下表2所示。

[0107] 对于实施例3和4的可湿固化热熔融粘合剂组合物,根据上述相应测试方法测定粘度、第二阶段和第三阶段后的NCO%以及第三阶段后的残余二异氰酸酯单体%,不同的是使用29号心轴在120℃下测定粘度。在120℃的温度下在75分钟的时间段内测定实施例3和4的每种热熔融粘合剂组合物的每小时粘度增加%。结果在表2中示出。计算第1阶段和第2阶段的NCO:OH比率并且在表2中示出。

[0108] 表2

[0109]		3	4
	聚丙二醇	41.426	41.459

HOOPOL F-931	31.581	31.568
DYNACOLL AC 1920	7.896	7.895
DESMODUR 2460M	14.648	14.583
二甘醇	1.525	1.513
1-己醇	0.985	0.955
DMDEE	0.029	0.029
DESMODUR N 3300	0.955	0.997
DESMODUR ECO N 7300	0.955	1.002
第1阶段		
NCO:OH	1.97	1.97
第2阶段		
NCO%	0.84	0.85
NCO:OH	1.20	1.20
第3阶段		
NCO%	1.19	1.11
二异氰酸酯单体%	0.0679	0.0578
120°C下的粘度(cP)	8820	7400
75分钟时间段内的每小时粘度增加%	12.9	8.0

[0110] 实施例5

[0111] 分两个阶段制备可湿固化热熔融粘合剂组合物。所用的每种组分的量如表3所示。在第一阶段，在氮气下将Mn为约2000的聚丙二醇多元醇与DYNACOLL AC 1920甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯共聚物混合并且将温度升高至130°C。在DYNACOLL AC 1920完全熔融后，施加真空约1小时以干燥混合物。然后将Mn为约3500的HOOPOL F-931结晶聚酯多元醇添加到混合物中，将温度降低至100°C，并且再次施加真空约1小时以干燥混合物。然后将二甘醇和1-己醇添加到混合物中。然后将含有约50重量%或更多的2,4'-MDI的DESMODUR 2460M单体MDI添加到混合物中并且使反应进行三小时。

[0112] 在第二阶段，在搅拌下添加DESMODUR N3300A脂族多异氰酸酯、DESMODUR ECO N 7300脂族多异氰酸酯和JEFFCAT DMDEE二吗啉基二乙醚直至均匀，并且施加真空约20分钟。

[0113] 对于实施例5的可湿固化热熔融粘合剂组合物，根据上述相应测试方法测定粘度、第一阶段和第二阶段后的NCO%以及第二阶段后的残余二异氰酸酯单体%，不同的是使用29号心轴在120°C下测定粘度。在120°C的温度下在75分钟的时间段内测定实施例5的热熔融粘合剂组合物的每小时粘度增加%。结果在表3中示出。计算第1阶段的NCO:OH比率并且在表3中示出。

[0114] 表3

[0115]

	5
聚丙二醇	41.459
HOOPOL F-931	31.568
DYNACOLL AC 1920	7.895
DESMODUR 2460M	14.583

二甘醇	1.513
1-己醇	0.955
DMDEE	0.029
DESMODUR N 3300	0.997
DESMODUR ECO N 7300	1.002
第1阶段	
NCO:OH	1.20
NCO%	0.89
第2阶段	
NCO%	1.23
二异氰酸酯单体%	0.0434
120°C下的粘度(cP)	8680
75分钟时间段内的每小时粘度增加%	7.3

[0116] 实施例6和比较例2

[0117] 根据实施例2的程序制备实施例6和比较例2 (C2) 的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,不同的是在比较例2中使用LUPRANATE M代替DESMODUR 2460M。所用的每种组分的量如表4所示。

[0118] 对于实施例6和比较例2的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,根据上述相应测试方法测定粘度、120°C下的粘度增加%、第二阶段后的NCO%以及第二阶段后的残余二异氰酸酯单体%。结果在表4中示出。计算第1阶段和第2阶段的NCO:OH比率并且在表4中示出。

[0119] 表4

	C2	6
PIOTHANE 3500HD	37.98	37.98
PTMEG 2000	37.97	37.97
二甘醇	3.08	3.08
1-己醇	1.48	1.48
DESMODUR 2460M	0.00	19.49
LUPRANATE M	19.49	0.00
第1阶段		
NCO:OH	2.60	2.60
第2阶段		
NCO:OH	1.18	1.18
NCO%	0.99	0.99
二异氰酸酯单体%	0.2657	0.0928
120°C下的粘度(cP)	34600	16200
1小时的时间段内的粘度增加%	11.8	11.4

[0121] 其他实施方案在权利要求书的范围内。

[0122] 1. 一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:二异氰酸酯单体组

分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体;至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

[0123] 2.一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的2,4'-二异氰酸酯单体以及基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少10重量%的4,4'-对称二异氰酸酯单体;至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

[0124] 3.根据上述段落1和2中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中异氰酸酯基团与存在于所述多元醇上的羟基基团、第一单官能化合物的异氰酸酯反应性基团和所述多官能化合物的异氰酸酯反应性基团的总和的化学计量比为1.15:1至1.35:1。

[0125] 4.根据上述段落1至3中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1。

[0126] 5.根据上述段落1至3中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.49:1。

[0127] 6.根据上述段落1至5中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含热塑性聚合物。

[0128] 7.根据上述段落1至6中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含多官能湿固化交联剂。

[0129] 8.一种用于制备可湿固化聚氨酯热熔融粘合剂组合物的方法,所述方法包括:使以下物质反应:至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物;以及二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体,以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含不大于0.1重量%的二异氰酸酯单体。

[0130] 9.根据上述段落8所述的方法,其中所述方法包括第一阶段和第二阶段,所述第一阶段包括所述反应,并且所述第二阶段包括将多官能湿固化交联剂、催化剂或它们的组合添加到所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物中。

[0131] 10.根据上述段落8和9中任一项所述的方法,所述方法还包括将热塑性聚合物添加到所述组合物中。

[0132] 11.根据上述段落1至10中任一项所述的方法,其中所述二异氰酸酯单体组分包含至少20重量%的2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯。

[0133] 12.一种可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物包含:

异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,所述预聚物包含如下物质的反应产物:二异氰酸酯单体组分,所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的非对称二异氰酸酯单体和对称二异氰酸酯单体;至少一种数均分子量大于1000g/mol的多元醇;包含一个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的单官能化合物;以及包含至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量不大于400g/mol的多官能化合物,所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.5:1,并且基于所述可湿固化热熔融粘合剂组合物的重量计,所述单官能化合物的重量和所述多官能化合物的重量的总和为0.1重量%至10重量%。

[0134] 13. 根据上述段落12所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中异氰酸酯基团与存在于所述多元醇的羟基基团、第一单官能化合物的异氰酸酯反应性基团和所述多官能化合物的异氰酸酯反应性基团上的总和的化学计量比为1.15:1至1.35:1。

[0135] 14. 根据上述段落12和13中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述单官能化合物的重量与所述多官能化合物的重量的比率小于0.49:1。

[0136] 15. 根据上述段落12至14中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含热塑性聚合物。

[0137] 16. 根据上述段落12至15中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,所述可湿固化热熔融粘合剂组合物还包含多官能湿固化交联剂。

[0138] 17. 根据上述段落12至15中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述二异氰酸酯单体组分包含基于所述二异氰酸酯单体组分的重量计至少20重量%的2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯。

[0139] 18. 根据上述段落12至17中任一项所述的可湿固化热熔融粘合剂组合物,其中所述对称单体包括4,4'-对称二异氰酸酯单体。