(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118355047 A
(43)申请公布日 2024.07.16

(21)申请号 202280080795.4
(22)申请日 2022.10.20
(30)优先权数据
2022-032513 2022.03.03 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/039039 2022.10.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/166782 JA 2023.09.07
(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本
(72)发明人 樋口大地 竹中雅美
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 朱丹
(51)Int.Cl.
C08G 18/30(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/65(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C09J 175/06(2006.01)
C09J 175/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物、粘接剂和工业用带

(57)摘要

本发明提供湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物、使用其的粘接剂和工业用带，上述湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物的特征在于，含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(X)，上述热熔氨基甲酸酯预聚物(X)为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物，上述多元醇(A)含有聚碳酸酯多元醇(a1)和/或聚四亚甲基二醇(a2)，并且含有聚酯多元醇(a3)和扩链剂(a4)，上述多异氰酸酯(B)含有二异氰酸酯(b1)和上述二异氰酸酯(b1)以外的多官能异氰酸酯(b2)。

CN 118355047 A

1.一种湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其特征在于,含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(X),所述热熔氨基甲酸酯预聚物(X)为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物,

所述多元醇(A)含有:

聚碳酸酯多元醇(a1)和/或聚四亚甲基二醇(a2);

聚酯多元醇(a3);以及

扩链剂(a4),

所述多异氰酸酯(B)含有二异氰酸酯(b1)和所述二异氰酸酯(b1)以外的多官能异氰酸酯(b2)。

2.根据权利要求1所述的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其中,所述扩链剂(a4)为选自双酚A的环氧烷烃加成物、环已烷二甲醇和1,4-丁二醇中的1种以上的化合物。

3.根据权利要求1所述的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其中,所述多元醇(A)不包含将双酚A的环氧烷烃加成物作为原料的聚酯多元醇。

4.根据权利要求1所述的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其中,所述二异氰酸酯(b1)为二苯基甲烷二异氰酸酯。

5.根据权利要求1所述的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其中,所述多官能异氰酸酯(b2)为多亚甲基多苯基多异氰酸酯。

6.一种粘接剂,其特征在于,含有权利要求1所述的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物。

7.一种工业用带,其特征在于,使用了权利要求6所述的粘接剂。

湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物、粘接剂和工业用带

技术领域

[0001] 本发明涉及湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物、粘接剂和工业用带。

背景技术

[0002] 湿气固化型聚氨酯热熔系粘接剂作为内饰建材用、衣料用、面向电子设备组装用途用的粘接剂被广泛使用。作为氨基甲酸酯系粘接剂的用途之一,有工业用带,目前使用溶剂系氨基甲酸酯粘接剂。从溶剂限制等背景出发,期望将湿气固化型聚氨酯热熔系粘接剂以无溶剂系粘接剂的形式使用,但性能不充分,在该用途中几乎不使用。

[0003] 工业用带要求高的粘接强度和耐久性,但对于以往的湿气固化型聚氨酯热熔系粘接剂而言,作为粘接剂的强度、弹性等机械物性、耐久性等不充分。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2021-512029号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明要解决的课题在于提供机械强度、耐久性和初始粘接强度优异的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明提供以下的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其特征在于,含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(X),该热熔氨基甲酸酯预聚物(X)为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物,上述多元醇(A)含有聚碳酸酯多元醇(a1)和/或聚四亚甲基二醇(a2),并且含有聚酯多元醇(a3)和扩链剂(a4),上述多异氰酸酯(B)含有二异氰酸酯(b1)和上述二异氰酸酯(b1)以外的多官能异氰酸酯(b2)。

[0011] 另外,本发明提供以下的粘接剂,其特征在于,含有上述湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物。另外,本发明提供以下的工业用带,其特征在于,使用了上述粘接剂。

[0012] 发明效果

[0013] 本发明的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物的机械强度、耐久性和初始粘接强度优异。因此,本发明的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物可特别适宜用作在工业用带的制造中使用的粘接剂。

具体实施方式

[0014] 本发明的湿气固化型氨基甲酸酯热熔组合物含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(X),该热熔氨基甲酸酯预聚物(X)为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物,上述多元醇(A)含有聚碳酸酯多元醇(a1)和/或聚四亚甲基二醇(a2),并且含有聚酯多元醇(a3)和扩链剂(a4),上述多异氰酸酯(B)含有二异氰酸酯(b1)和上述二异氰酸酯(b1)以外

的多官能异氰酸酯(b2)。

[0015] 本发明的湿气固化型氨基甲酸酯热熔组合物通过采用上述构成,从而成为氨基甲酸酯树脂的软链段柔软且通过交联点的增加而强化硬链段的设计,能够满足本申请发明要解决的各种课题。

[0016] 上述聚碳酸酯多元醇(a1)和/或聚四亚甲基二醇(a2)在得到优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度方面是必须的成分。

[0017] 作为上述聚碳酸酯多元醇(a1),例如可使用使碳酸酯和/或碳酰氯与具有2个以上羟基的化合物进行反应而得到的物质。

[0018] 作为上述碳酸酯,例如可使用碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0019] 作为上述具有2个以上羟基的化合物,例如可使用乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,8-壬二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选使用选自1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇中的1种以上的化合物。

[0020] 作为上述聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选为700～8000,更优选为1000～5000。需要说明的是,上述聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的值。

[0021] 作为上述聚四亚甲基二醇(a2)的数均分子量,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选为700～8000,更优选为1000～5000。需要说明的是,上述聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的值。

[0022] 作为上述聚碳酸酯多元醇(a1)和上述聚四亚甲基二醇(a2)的合计量,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,在多元醇(A)中优选为30～70质量%,更优选为40～60质量%。

[0023] 上述聚酯多元醇(a3)在得到优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度方面是必须的成分。

[0024] 作为上述聚酯多元醇(a3),例如可使用具有2个以上羟基的化合物和多元酸的反应产物。

[0025] 作为上述具有2个以上羟基的化合物,例如可使用乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、新戊二醇、1,3-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、环戊二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、氢化双酚A、双酚A、其环氧烷烃加成物等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0026] 作为上述多元酸,例如可使用环己烷二甲酸、环戊烷二甲酸、氢化邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、琥珀酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬

二酸、癸二酸、癸烷二酸、十二烷二酸、二十烷二酸、柠康酸、衣康酸、柠康酸酐、衣康酸酐等。

[0027] 作为上述聚酯多元醇(a3)的数均分子量,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选为700～8000,更优选为1000～5000。需要说明的是,上述聚酯多元醇(a3)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的值。

[0028] 作为上述聚酯多元醇(a3)的使用量,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,在多元醇(A)中优选为30～60质量%,更优选为40～55质量%。

[0029] 上述扩链剂(a4)在得到优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度方面是必须的成分。上述扩链剂(a4)与上述(a1)～(a3)不同,并且数均分子量为50～500。上述扩链剂(a4)的数均分子量表示根据化学结构式算出的值。

[0030] 作为上述扩链剂(a4),例如可使用:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、三羟甲基丙烷、甘油、环己烷二甲醇、双酚A的环氧烷烃加成物等具有羟基的扩链剂;乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亚甲基二胺、哌嗪、2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺、1,2-环己二胺、1,4-环己二胺、氨基乙基乙醇胺、肼、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等具有氨基的扩链剂。这些扩链剂可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选具有羟基的扩链剂,更优选选自双酚A的环氧烷烃加成物、环己烷二甲醇、1,4-丁二醇和1,3-丁二醇中的1种以上的扩链剂。需要说明的是,作为上述加成于双酚A的环氧烷烃,优选环氧乙烷和/或环氧丙烷,更优选环氧乙烷。另外,作为上述环氧烷烃的加成摩尔数,优选为1～5,更优选为2～3。

[0031] 作为上述扩链剂(a4)的使用量,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,在多元醇(A)中优选为1～7质量%,更优选为2～5质量%。

[0032] 就上述多元醇(A)而言,以上述(a1)～(a4)作为必须成分,但也可以根据需要而含有其他多元醇。

[0033] 作为上述其他多元醇,例如可使用聚醚多元醇、聚丙烯酸类多元醇、聚丁二烯多元醇等。这些多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上。作为上述其他多元醇,从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选不包含将双酚A的亚烷基加成物作为原料的聚酯多元醇。作为上述扩链剂(a4)的优选的化合物,可举出双酚A的环氧烷烃,在以上述扩链剂(a4)的形式导入的情况下,可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度,但在以将双酚A的亚烷基加成物作为原料的聚酯多元醇的形式导入的情况下,得不到令人满意的机械强度、耐久性和初始粘接强度。

[0034] 在得到优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面,上述多异氰酸酯(B)必须含有二异氰酸酯(b1)和上述二异氰酸酯(b1)以外的多官能异氰酸酯(b2)。

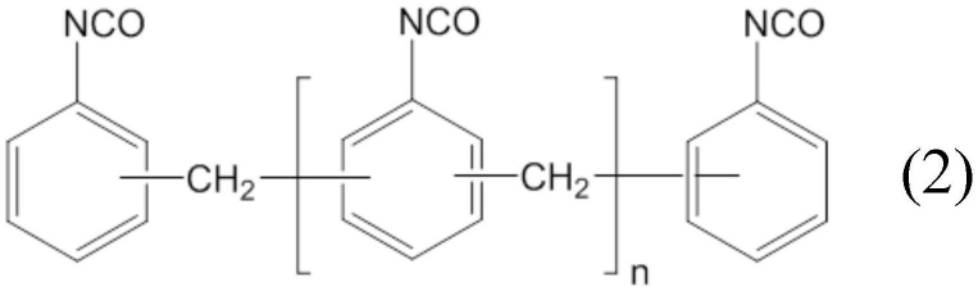
[0035] 作为上述二异氰酸酯(b1),例如可使用:二苯基甲烷二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等脂肪族或脂环式多异氰酸酯等二异氰酸酯。这些二异氰酸酯可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从可得到更进一步优异

的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选芳香族多异氰酸酯,更优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0036] 作为上述二异氰酸酯以外的多官能异氰酸酯(b2),例如可使用:二异氰酸酯(b1)的异氰脲酸酯化合物;加合物化合物;缩二脲化合物;脲基甲酸酯化合物;多亚甲基多苯基多异氰酸酯等多官能多异氰酸酯。这些多官能异氰酸酯可以单独使用,也可以并用2种以上。需要说明的是,在本发明中,上述“多官能异氰酸酯(B-2)”的“多官能”表示具有3个以上异氰酸酯基。作为上述多官能异氰酸酯(b2),从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选多亚甲基多苯基多异氰酸酯。

[0037] 作为上述多亚甲基多苯基多异氰酸酯,具体而言,为下述式(2)所示的多亚甲基多苯基多异氰酸酯,优选为式(2)中n表示1～5的整数的多亚甲基多苯基多异氰酸酯。

[0038] [化学式1]

[0039] 

(2)

[0040] (式(2)中,n为1以上的整数。)

[0041] 作为上述多亚甲基多苯基多异氰酸酯,可以以市售品的形式获得例如东曹株式会社制“Millionate MR-100”、“Millionate MR-200”、万华日本株式会社制“WANNATE PM-200”、“WANNATE PM-400”、三井化学株式会社制“COSMONATE M-1500”、Dow Chemical株式会社制“VORANATE M-595”等。

[0042] 作为上述二异氰酸酯(b1)与上述多官能异氰酸酯(b2)的质量比[(b1)/(b2)],从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选为5/1～3/1,更优选为4.8/1～3.2/1。

[0043] 上述具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(X)是使上述多元醇(A)与上述多异氰酸酯(B)进行反应而得到的,并在聚合物末端、分子内具有能够与空气中、涂布氨基甲酸酯预聚物的壳体或被粘物中存在的水分进行反应而形成交联结构的异氰酸酯基。

[0044] 作为上述氨基甲酸酯预聚物(X)的制造方法,例如可以通过以下方式来制造:在加入有上述多元醇(A)的反应容器中滴加上述多异氰酸酯(B)后进行加热,在上述多异氰酸酯(B)所具有的异氰酸酯基相对于上述多元醇(A)所具有的羟基而过量的条件下进行反应。

[0045] 作为制造上述氨基甲酸酯预聚物(X)时的上述多异氰酸酯(B)所具有的异氰酸酯基与上述多元醇(A)所具有的羟基的当量比([异氰酸酯基/羟基]),从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选为1.1～5,更优选为1.3～3。

[0046] 作为上述氨基甲酸酯预聚物(X)的异氰酸酯基含有率(以下简记为“NCO%”。),从可得到更进一步优异的机械强度、耐久性和初始粘接强度的方面出发,优选为0.5～10质量%,更优选为1.7～5质量%。需要说明的是,上述氨基甲酸酯预聚物(X)的NCO%表示依据JISK1603-1:2007并通过电位差滴定法测定的值。

[0047] 本发明的湿气固化型聚氨酯热熔组合物含有上述氨基甲酸酯预聚物(X)作为必须

成分,但也可以根据需要而含有其他添加剂。

[0048] 作为上述其他添加剂,例如可使用抗氧化剂、增粘剂、增塑剂、稳定剂、填充材料、染料、颜料、荧光增白剂、硅烷偶联剂、蜡、热塑性树脂等。

[0049] 综上,本发明的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物的机械强度、耐久性和初始粘接强度优异。因此,本发明的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物可特别适宜用作在工业用带的制造中使用的粘接剂。

[0050] 接下来,对使用了本发明的湿气固化型聚氨酯热熔树脂组合物作为粘接剂的工业用带进行说明。

[0051] 作为上述工业用带,例如可举出用于工厂的生产线的输送的工业用带,并可在汽车、机械部件、食品、钢铁等各种用途中使用。

[0052] 作为上述工业用带的构成,例如可举出以下的方式。

[0053] (1)通用类型

[0054] 从上依次层叠有热塑性聚氨酯(TPU)层/粘接剂/聚酯帆布。

[0055] (2)食品用

[0056] 从上依次层叠有聚酯帆布/粘接剂/聚酯帆布。

[0057] (3)钢铁用

[0058] 从上依次层叠有Kevlar帆布/粘接剂/Kevlar帆布。

[0059] 作为上述工业用带中的上述粘接剂层的厚度,例如可举出100~500μm。

[0060] 实施例

[0061] 以下,使用实施例更详细地对本发明进行说明。

[0062] [实施例1]

[0063] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入聚四亚甲基二醇(数均分子量:2000,以下简记为“PTMG”。)41.8质量份、聚酯多元醇(新戊二醇和邻苯二甲酸的反应产物,数均分子量:1000,以下简记为“PEs(1)”。)37.4质量份、聚酯多元醇(1,6-己二醇和癸二酸的反应产物,数均分子量:2000,以下简记为“PEs(2)”。)15.8质量份、扩链剂(双酚A的环氧乙烷2摩尔加成物,以下简记为“BisA/EO”。)5质量份,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0064] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入已在70℃熔融的4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下简记为“MDI”。)28质量份、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(东曹株式会社制“Millionate MR-200”,以下简记为“cMDI”。)6.1质量份,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(X-1),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(1)。

[0065] [实施例2]

[0066] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入聚碳酸酯多元醇(数均分子量:2000,旭化成株式会社制“Duranol T5652”,以下简记为“PC”。)56.9质量份、PEs(1)20质量份、PEs(2)20质量份、3.1质量份的BisA/EO,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0067] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入25.8质量份的已在70℃熔融的MDI、7.7质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(X-2),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(2)。

[0068] [实施例3]

[0069] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入55.1质量份的PC、PEs(1)19.4质量份、PEs(2)19.4质量份、6.1质量份的BisA/EO,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0070] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入25质量份的已在70℃熔融的MDI、7.5质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(X-3),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(3)。

[0071] [实施例4]

[0072] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入57.9质量份的PC、PEs(1)20.4质量份、PEs(2)20.4质量份、环己烷二甲醇(以下简记为“CHDM”。)1.4质量份,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0073] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入26.3质量份的已在70℃熔融的MDI、7.9质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(X-4),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(4)。

[0074] [实施例5]

[0075] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入58.1质量份的PC、PEs(1)20.5质量份、PEs(2)20.5质量份、1,4-丁二醇(以下简记为“BG”。)1质量份,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0076] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入26.4质量份的已在70℃熔融的MDI、7.9质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(X-5),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(5)。

[0077] [实施例6]

[0078] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入47.3质量份的PTMG、PEs(1)31.9质量份、PEs(2)15.8质量份、5质量份的BisA/EO,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0079] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入29质量份的已在70℃熔融的MDI、6.1质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(X-6),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(6)。

[0080] [比较例1]

[0081] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入聚丙二醇(数均分子量:2000,以下简记为“PPG”。)65.4质量份、PEs(1)32质量份、2.6质量份的BisA/EO,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0082] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入28.6质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(XR-1),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(R1)。

[0083] [比较例2]

[0084] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入67.1质量份的PTMG、PEs(1)32.9质量份,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0085] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入29.3质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(XR-2),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(R2)。

[0086] [比较例3]

[0087] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入49.1质量份的PTMG、PEs(1)25.5质量份、PEs(2)25.5质量份,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0088] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入22.2质量份的已在70℃熔融的MDI、6.7质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(XR-3),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(R3)。

[0089] [比较例4]

[0090] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入70质量份的PC、10质量份的PTMG、其他聚酯多元醇(双酚A的环氧丙烷6摩尔加成物和癸二酸的反应产物,数均分子量:2000,以下简记为“其他PEs”。)20质量份,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0091] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入25质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(XR-4),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(R4)。

[0092] [比较例5]

[0093] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,投入70质量份的PC、10质量份的PTMG、20质量份的其他PEs,在100℃进行减压加热,由此脱水直到烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。

[0094] 接下来,将烧瓶内冷却至70℃,加入20.1质量份的已在70℃熔融的MDI、4.9质量份的cMDI,在氮气氛下以100℃反应约3小时直到NCO%达到恒定,由此得到氨基甲酸酯预聚物(XR-5),得到湿气固化型聚氨酯热熔组合物(R5)。

[0095] [数均分子量的测定方法]

[0096] 实施例和比较例中使用的多元醇的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法在下述的条件下测定的值。

[0097] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0098] 柱:将东曹株式会社制的下述柱串联连接而使用。

[0099] “TSKgel G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0100] “TSKgel G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0101] “TSKgel G3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0102] “TSKgel G2000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0103] 检测器:RI(差示折射计)

[0104] 柱温:40℃

[0105] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0106] 流速:1.0mL/分钟

[0107] 注入量:100μL(试样浓度0.4质量%的四氢呋喃溶液)

[0108] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯制作标准曲线。

[0109] (标准聚苯乙烯)

[0110] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-500”

[0111] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-1000”

[0112] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-2500”

[0113] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-5000”

[0114] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-1”

[0115] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-2”

[0116] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-4”

[0117] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-10”

[0118] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-20”

[0119] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-40”

[0120] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-80”

[0121] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-128”

[0122] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-288”

[0123] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-550”

[0124] [机械强度的评价方法]

[0125] 使实施例和比较例中得到的湿气固化型聚氨酯热熔组合物分别在120℃的温度下熔融1小时,使用涂抹器以厚度成为100μm的方式将其涂布在脱模聚对苯二甲酸乙二醇酯片上,在25℃、湿度90％的条件下放置3天。对于所得到的氨基甲酸酯膜,使用A&D株式会社制“RTI-1225”测定抗拉强度、100％模量、弹性模量、伸长率,如果均为以下的评价基准以上,则评价为机械强度优异。

[0126] • 强度:30MPa以上

[0127] • 100％模量:5MPa以上

[0128] • 弹性模量:5MPa以上

[0129] • 伸长率:300％以上

[0130] [耐久性的评价方法]

[0131] 使实施例和比较例中得到的湿气固化型聚氨酯热熔组合物分别在120℃的温度下熔融1小时,使用涂抹器以厚度成为50μm的方式将其涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯片上。在该涂布层上贴合MDF(中密度纤维板),用压接辊进行压接,养护3天。对于所得到的层叠体,使用IMADA株式会社制“Digital Force Gauge DS2-200N”测定剥离强度。接下来,将层叠体在80℃的热水中浸渍40天,对取出的层叠体同样地测定剥离强度,根据剥离强度的维持率,如下进行评价。

[0132] “○”:剥离强度的维持率为80％以上。

[0133] “×”:剥离强度的维持率小于80％。

[0134] [初始粘接强度的评价方法]

[0135] 将实施例和比较例中得到的湿气固化型聚氨酯热熔组合物分别在120℃的温度下熔融1小时,使用涂抹器以厚度成为50μm的方式将其涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯片上。在该涂布层上贴合MDF(中密度纤维板),用压接辊进行压接,对于3分钟后的层叠体,使用

IMADA株式会社制“Digital Force Gauge DS2-200N”测定剥离强度,如果其值为30N/英寸以上,则评价为初始粘接强度优异。

[0136] [表1]

[0137]

表1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
多元醇(A)				
PC		56.9	55.1	57.9
PTMG	41.8			
PPG				
PEs(1)	37.4	20	19.4	20.4
PEs(2)	15.8	20	19.4	20.4
其他PEs				
BisA/EO	5	3.1	6.1	
CHDM				1.4
BG				
多异氰酸酯(B)				
MDI	28	25.8	25	26.3
cMDI	6.1	7.7	7.5	7.9
机械强度的评价				
强度(MPa)	34.4	49.8	42.7	40.1
100%模量(MPa)	7.4	5.2	11.7	7.1
弹性模量(MPa)	7.6	17.4	11.2	14.2
伸长率(%)	411	400	344	374
耐久性的评价	○	○	○	○
初始粘接强度(N/英寸)	41.1	39.9	33	40.2

[0138] [表2]

[0139]

表2	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2
多元醇(A)				
PC	58.1			
PTMG		47.3		67.1
PPG			65.4	
PEs(1)	20.5	31.9	32	32.9
PEs(2)	20.5	15.8		
其他PEs				
BisA/EO		5	2.6	0
CHDM				
BG	1			
多异氰酸酯(B)				
MDI	26.4	29	28.6	29.3
cMDI	7.9	6.1	0	0

机械强度的评价				
强度(MPa)	58.5	34.2	9.1	23.2
100％模量(MPa)	7.4	6.3	1.2	3.1
弹性模量(MPa)	19.6	11.5	0	7.7
伸长率(％)	435	448	656	678
耐久性的评价	○	○	×	×
初始粘接强度(N/英寸)	47	31.2	3	5

[0140] [表3]

[0141]

表3	比较例3	比较例4	比较例5
多元醇(A)			
PC		70	70
PTMG	49.1	10	10
PPG			
PEs(1)	25.5		
PEs(2)	25.5		
其他PEs		20	20
BisA/EO			
CHDM			
BG			
多异氰酸酯(B)			
MDI	22.2	25	20.1
cMDI	6.7	0	4.9
机械强度的评价			
强度(MPa)	0.7	45	38
100％模量(MPa)	0.6	4	5
弹性模量(MPa)	0	12.2	13.5
伸长率(％)	183	820	400
耐久性的评价	○	×	×
初始粘接强度(N/英寸)	5.3	4	6

[0142] 可知作为本发明的湿气固化型聚氨酯热熔组合物的实施例1～6的机械强度、耐久性和初始粘接强度优异。

[0143] 比较例1是不含有多官能异氰酸酯(b2)的方式,强度、100％模量、弹性模量、耐久性、初始粘接强度不良。

[0144] 比较例2是不含有扩链剂(a4)和多官能异氰酸酯(b2)的方式,强度、100％模量、耐久性、初始粘接强度不良。

[0145] 比较例3是不含有扩链剂(a4)的方式,强度、100％模量、弹性模量、伸长率、初始粘接强度不良。

[0146] 比较例4是不含有多元醇(a1)、(a2)和多官能异氰酸酯(b2)的方式,100％模量、耐久性、初始粘接强度不良。

[0147] 比较例5是不含有多元醇(a1)、(a2)的方式,耐久性、初始粘接强度不良。