



(51) МПК
C08L 75/06 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

C08L 75/06 (2019.02); *C09J 175/06* (2019.02); *C08G 18/76* (2019.02); *C08G 18/42* (2019.02); *C08J 3/00* (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2016149392, 05.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.05.2015

Дата регистрации:
 06.05.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 16.05.2014 EP 14001739.3

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2018 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 06.05.2019 Бюл. № 13

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 16.12.2016

(86) Заявка РСТ:
 EP 2015/059828 (05.05.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2015/173072 (19.11.2015)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
 "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

**СЛАРК Эндрю (GB),
 БЕРЖЕРЕ Орели (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

ХЕНКЕЛЬ АГ УНД КО. КГАА (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2002032275 A1, 14.03.2002. US 2002120088 A1, 29.08.2002. RU 2113349 C1, 20.06.1998. RU 2405017 C2, 27.11.2010.

RU 2 686 933 C2

RU 2 686 933 C2

(54) **ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИЙ ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ ТЕРМОПЛАВКИЙ КЛЕЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции термоплавого клея на основе термостойких термопластических полиуретановых сополимеров (TRU). Композиция содержит термостойкий сополимер TRU, который содержит продукт реакции между по меньшей мере одним полиэфирполиолом на основе сложного эфира, который включает: а) по меньшей мере один полукристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира и б) по меньшей мере один некристаллический полиэфирполиол на основе

сложного эфира; и по меньшей мере одним полиизоцианатом, который выбирают из группы ароматических, алифатических или циклоалифатических диизоцианатов. При этом молярное соотношение между группами NCO полиизоцианата и группами OH полиэфирполиола на основе сложного эфира составляет от 0,7:1 до 0,95:1, а вязкость сополимера TRU находится в диапазоне от 1000 до 100000 мПа·с при 160°C. Кроме того, термостойкость сополимера TRU определяют как

изменение вязкости, меньшее чем $\pm 10\%$ в сопоставлении с начальной вязкостью сополимера TRU, по истечении 6 ч при 160°C . Технический результат заключается в получении

термоплавкого клея, обеспечивающего низкую вязкость при нанесении, не используя экструдер, и характеризующегося увеличенной термостойкостью. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 5 пр.

R U 2 6 8 6 9 3 3 C 2

R U 2 6 8 6 9 3 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11)**2 686 933**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C08L 75/06 (2006.01)*C09J 175/06* (2006.01)*C08G 18/76* (2006.01)*C08G 18/42* (2006.01)*C08J 3/00* (2006.01)

(52) CPC

C08L 75/06 (2019.02); *C09J 175/06* (2019.02); *C08G 18/76* (2019.02); *C08G 18/42* (2019.02); *C08J 3/00* (2019.02)(21) (22) Application: **2016149392, 05.05.2015**(24) Effective date for property rights:
05.05.2015Registration date:
06.05.2019

Priority:

(30) Convention priority:
16.05.2014 EP 14001739.3(43) Application published: **20.06.2018** Bull. № 17(45) Date of publication: **06.05.2019** Bull. № 13(85) Commencement of national phase: **16.12.2016**(86) PCT application:
EP 2015/059828 (05.05.2015)(87) PCT publication:
WO 2015/173072 (19.11.2015)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**SLARK, Andrew (GB),
BERGERET, Aurelie (FR)**

(73) Proprietor(s):

Henkel AG & Co. KGaA (DE)(54) **THERMOPLASTIC POLYURETHANE HOT-MELT ADHESIVE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a thermoplastic adhesive based on heat-resistant thermoplastic polyurethane copolymers (TRU). Composition contains a heat-resistant TRU copolymer which contains a reaction product between at least one ester-based polyester polyol which contains: a) at least one semi-crystalline ester-based polyether polyol and b) at least one non-crystalline ester-based polyether polyol; and at least one polyisocyanate which is selected from a group of aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates. Molar ratio between NCO groups of

polyisocyanate and ether polyether polyol groups ranges from 0.7:1 to 0.95:1, and viscosity of copolymer TRU ranges from 1000 to 100,000 MPa·s at 160 °C. Thermal stability of the copolymer TRU is also defined as a change in viscosity which is less than ±10 % compared to initial viscosity of copolymer TRU, after 6 hours at 160 °C.

EFFECT: technical result consists in obtaining hot-melt adhesive, which provides low viscosity during application, without using an extruder, and characterized by high heat resistance.

14 cl, 5 dwg

RU 2 686 933 C 2

RU 2 686 933 C 2

Изобретение относится к композиции термоплавких клеев на основе термостойких термопластических полиуретановых сополимеров (TPU), которые могут быть получены в результате проведения реакции между, по меньшей мере, одним полиэфирполиолом на основе сложного эфира и, по меньшей мере, одним полиизоцианатом. Соплимер TPU характеризуется молярным соотношением между группами NCO полиизоцианата и группами OH полиэфирполиола на основе сложного эфира, меньшим, чем 0,95: 1, и вязкостью в диапазоне от 1000 до 100000 мПа·сек при 160°C. Кроме того, рассматриваются способ нанесения композиции термоплавкого клея, соответствующей настоящему изобретению, и специфические варианты его использования.

Ключевое требование к термоплавким клеям заключается в их поведении во время плавления, нанесения и адгезии после затвердевания. В случае чрезмерно высокой вязкости клея способ нанесения будет затруднительным. В случае увеличения температуры стабильность полимера уменьшится во время нанесения. Следовательно, уменьшится прочность полученного склеивания.

Наиболее часто встречающиеся полиуретановые термоплавкие клеи являются реакционно-способными, содержат изоцианатфункциональные группы и отверждаются во влажной среде. Отверждение обычно протекает в течение, по меньшей мере, нескольких дней. Материалы приводят к получению универсальной адгезии к широкому спектру подложек, и склеивания являются стойкими к воздействию высокой и низкой температуры и высокой влажности. Однако, данные полиуретановые термоплавкие клеи требуют защиты от влаги в дорогостоящей упаковке вплоть до их нанесения, и в дополнение к этому дорогостоящим является оборудование для нанесения, необходимое для переработки данных клеев. Кроме того, данные реакционно-способные полиуретановые термоплавкие клеи содержат от 2 до 5% свободных изоцианатных мономеров, подобных 4,4'-дифенилметандиизоцианату (MDI), который представляет собой респираторный сенсibilизатор и может вызывать появление проблем со здоровьем. Содержание свободных мономеров может быть уменьшено до более низких уровней, но данный способ является дорогостоящим. Отверждение данных клеев является изменчивым и может быть медленным в зависимости от уровня содержания влаги в подложках, атмосферной влажности и скоростей миграции водяных паров для рецептур и толщины клеевого шва.

Также известно получение и нереакционно-способных полиуретанов. В таком случае полимер не должен содержать реакционно-способных групп NCO, то есть, должен быть по существу свободным от групп NCO, так чтобы нереакционно-способные полиуретаны могли бы храниться без каких-либо проблем. Такие термопластические полиуретаны используют для изготовления формованных изделий, таких как обувь, кабели, шланги, пленки или детали машин. Такие изделия промышленного производства должны быть использованы при температуре окружающей среды, так чтобы они не должны были бы проявлять свойства клея.

Клеи на основе термопластических полиуретановых сополимеров на современном уровне техники известны. Данные термопластические полиуретановые (TPU) термоплавкие клеи содержат полиэфирполиол на основе сложного эфира или полиэфирполиол на основе простого эфира, которые могут быть полукристаллическими, реагирующими с диизоцианатами, и зачастую удлинитель цепи. В качестве диизоцианата обычно используют соединение MDI. Удлинитель цепи обычно представляет собой диол, имеющий низкую среднечисленную молекулярную массу, например, 1,4-бутандиол. В целях достижения хороших механических свойств среднечисленная молекулярная масса данных сополимеров TPU является высокой и в общем случае большей, чем 40000

г/моль (M_n).

Например, в публикации US 3,538,055 A раскрывается термопластический полиуретановый клеевой продукт, полученный из компонентов на основе сложного полиэфира, включающих 1,6-гександиол и алифатическое дикарбоновое соединение, алифатического диола и дифенилдиизоцианата при соотношении, обеспечивающем получение приблизительно 95 к приблизительно 105 процентам для изоцианатогрупп по отношению к совокупному количеству гидроксильных и карбоксильных групп, присутствующих в композиции.

В публикации US 2011/0245449 A раскрывается пленочное, полученное в результате литьевого формования или экструдирования изделие, содержащее термопластический полиуретан, который получают из по существу симметричного алифатического диизоцианата А и, по меньшей мере, одного реакционно-способного по отношению к изоцианату соединения В, содержащего гидроксильные группы и/или аминогруппы, в качестве термоплавкого клея, где среднечисленная молекулярная масса (M_n) соединения В составляет, по меньшей мере, 2200 г/моль при том условии, что она составит, по меньшей мере, 950 г/моль в случае соединения В в виде себацинового сложного эфира, диизоцианат А и реакционно-способное по отношению к изоцианату соединение В вступают в реакцию в присутствии катализатора для реакции полиприсоединения, сополимер TPU не включает какого-либо удлинителя цепи, и сополимер TPU характеризуется индексом IN, меньшим, чем 1000. Кроме того, раскрывается специфический способ термоплавкого склеивания при использовании данного термопластического полиуретана.

Несмотря на наличие хороших механических свойств у данных материалов сополимеров TPU данные материалы трудно перерабатывать. Они требуют наличия технологических температур, больших, чем 160°C, обычно находящихся в диапазоне от 180 до 220°C, и они характеризуются очень высокой вязкостью расплава, обычно большей, чем значение в диапазоне от 100000 до 500000 мПа-сек в данном высокотемпературном диапазоне. В целях расплавления данных материалов при получении у них достаточной мягкости для достижения способности течения при нанесении требуются как высокие температуры, так и высокие скорости сдвига. Поэтому для переработки данных сополимеров TPU используют дорогостоящие экструдеры - как при изготовлении данных сополимеров TPU, так и при использовании данных сополимеров TPU. В дополнение к этому данные полимеры характеризуются низкой термостойкостью, то есть, в случае их выдерживания при высоких технологических температурах в течение продолжительного времени полимерные цепи будут разлагаться с образованием меньшей молекулярной массы, что в результате приведет к существенному понижению как вязкости расплава, так и механических свойств. В результате наличия очень высокой вязкости, высоких скоростей сдвига при изготовлении и неудовлетворительной термостойкости данные сополимеры TPU не могут быть использованы в стандартном оборудовании для нанесения, предназначенного для типичных термопластических термоплавких клеев.

Материалы сополимеров TPU, характеризующиеся уменьшенной вязкостью расплава в диапазоне от 5000 до 40000 мПа-сек при 140°C, известны своей пригодностью для ламинирования на гибкие фольги. Однако, такие материалы являются очень мягкими, характеризуются относительно низкой когезией, относительно низкими механическими свойствами, низкими прочностями склеивания и низкой теплостойкостью, что делает их неподходящими для использования во множестве областей применения.

Поэтому одна цель настоящего изобретения заключается в предложении улучшенного

термоплавкого клея на основе сополимера TPU, который обеспечивает наличие низкой вязкости при нанесении в комбинации с увеличенной термостойкостью расплавленного сополимера TPU и высокой адгезией/когезией. Помимо этого, одна цель заключается в предложении термоплавкого клея, характеризующегося увеличенной термостойкостью, который является по существу свободным от изоцианатных мономеров. Кроме того, одна дополнительная цель настоящего изобретения заключается в предложении термоплавкого клея на основе сополимера TPU, который не требует наличия экструдера для нанесения сополимера TPU в качестве клея.

Достижения данных целей добиваются при использовании термоплавкого клея, содержащего термопластический полиуретановый сополимер (TPU), который характеризуется соотношением NCO: OH, меньшим, чем 0,95: 1, и вязкостью в диапазоне от 1000 до 100000 мПа-сек при 160°C, и является термостойким. Кроме того, по мере улучшения термостойкости сополимера TPU, как это ни удивительно, облегчается способ нанесения. В данном отношении, как это к удивлению было обнаружено, клеи настоящего изобретения могут быть использованы в стандартном технологическом оборудовании без возникновения потребности в большом количестве тепла и высоком сдвиге. В частности, данные материалы могут быть использованы в стандартном технологическом оборудовании при низких скоростях сдвига, использующихся для переработки других термопластических термоплавких клеев, таких как полиолефины, каучуки, сополимер EVA, акриловые полимеры. Кроме того, расплавленный клей может быть использован в течение более продолжительного периода времени в сопоставлении с тем, что имеет место для обычных клеев на основе сополимера TPU предшествующего уровня техники.

Клеем, соответствующим изобретению, является термопластический термоплавкий клей. Он является плавким, но он является по существу свободным от реакционно-способных функциональных групп, которые могут сшиваться после нанесения. Клей должен состоять из термопластического полиуретана (TPU) и дополнительных добавок, которые будут подробно определены ниже.

В настоящем описании изобретения термины «один» и «некий» и «по меньшей мере, один» представляют собой то же самое, что и термин «один или несколько» и могут быть использованы взаимозаменяемым образом.

Термин «по существу свободный» в контексте данного изобретения должен интерпретироваться как отвечающий содержанию соответствующего соединения в композиции в количестве, меньшем, чем 5% (масс.), 4% (масс.), 3% (масс.), 2% (масс.), 1,5% (масс.), 1% (масс.), 0,75% (масс.), 0,5% (масс.), 0,25% (масс.) или 0,1% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, где количества, соответственно, являются более предпочтительными в порядке убывания. Например, 4% (масс.) являются более предпочтительными в сопоставлении с 5% (масс.), а 3% (масс.) являются более предпочтительными в сопоставлении с 4% (масс.).

Сокращение «TPU» должно интерпретироваться как обозначение «по меньшей мере, одного сополимера TPU», если только однозначно не будет утверждаться другого.

В настоящем изобретении молярное соотношение между группами NCO полиизоцианата и группами OH полиэфирполиола на основе сложного эфира также обозначается как соотношение NCO: OH.

В частности, настоящее изобретение относится к композиции термоплавкого клея, содержащей термопластический полиуретановый сополимер, где термопластический полиуретановый сополимер содержит продукт реакции между, по меньшей мере, одним полиэфирполиолом на основе сложного эфира; и,

по меньшей мере, одним полиизоцианатом;

где молярное соотношение между группами NCO полиизоцианата и группами OH полиэфирполиола на основе сложного эфира является меньшим, чем 0,95: 1;

5 где вязкость термопластического полиуретанового сополимера находится в диапазоне от 1000 до 100000 мПа-сек при 160°C;

где термопластический полиуретановый сополимер является термостойким, и

где термостойкость определяют как изменение вязкости, меньшее, чем $\pm 10\%$ в сопоставлении с начальной вязкостью термопластического полиуретанового сополимера, по истечении 6 часов при 160°C.

10 Кроме того, изобретение относится к способу нанесения композиции термоплавкого клея, соответствующей настоящему изобретению, на подложку, включающему стадии

1) плавления композиции термоплавкого клея в нагретом контейнере без перемешивания или сдвигового воздействия;

15 2) перекачивания расплавленной композиции термоплавкого клея стадии 1) при использовании шестеренного или поршневого насоса через обогреваемый шланг; и

3) нанесения композиции термоплавкого клея при использовании сопла, валика или распылительной головки на подложку.

Кроме того, настоящее изобретение относится к использованию композиции термоплавкого клея, соответствующей настоящему изобретению, при переплетении 20 книг, склеивании древесины, плоском ламинировании, упаковывании в эластичные материалы, облицовывании профилей, облицовывании кромок, получении текстолита, формовании при низком давлении и для обуви.

Дополнительные предпочтительные варианты осуществления изобретения представлены в формуле изобретения.

25 Сополимер TPU, соответствующий настоящему изобретению, характеризуется соотношением NCO: OH, меньшим, чем 0,95: 1. В предпочтительных вариантах осуществления соотношение NCO: OH находится в диапазоне, включающем любую комбинацию из верхнего предела, выбираемого из менее, чем 0,95: 1, 0,9: 1, 0,85: 1, 0,8: 1, 0,75: 1 или 0,7: 1, и нижнего предела, выбираемого из 0,65: 1, 0,7: 1, 0,75: 1, 0,8: 1, 0,85: 30 1, 0,9: 1. В более предпочтительных вариантах осуществления соотношение NCO: OH находится в диапазоне от 0,7: 1 до 0,9: 1. В наиболее предпочтительных вариантах осуществления соотношение NCO: OH находится в диапазоне от 0,75: 1 до 0,85: 1.

Сополимер TPU, соответствующий настоящему изобретению, характеризуется вязкостью в диапазоне от 1000 до 100000 мПа-сек при 160°C. В предпочтительных 35 вариантах осуществления вязкость находится в диапазоне, включающем любую комбинацию из нижнего предела, выбираемого из 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000, 15000, 20000, 25000, 30000, 35000, 40000, 45000, 50000 и 70000 мПа-сек, и верхнего предела, выбираемого из 100000, 90000, 80000, 70000, 60000, 50000, 45000, 40000, 35000, 30000, 25000 и 20000 мПа-сек. В более предпочтительных вариантах осуществления 40 вязкость находится в диапазоне от 2000 до 70000 мПа-сек. В наиболее предпочтительных вариантах осуществления вязкость находится в диапазоне от 3000 до 50000 мПа-сек.

Сополимер TPU, соответствующий настоящему изобретению, является термостойким. Термостойкость определяют как изменение вязкости, меньшее, чем $\pm 10\%$ в сопоставлении с начальной вязкостью сополимера TPU, по истечении 6 часов при 160°C. Вязкость 45 измеряют в соответствии с представлением в приведенном ниже разделе с примерами.

Основные компоненты сополимера TPU, соответствующего изобретению, представляют собой полиэфирполиолы на основе сложного эфира. Они должны включать кристаллические или полукристаллические полиэфирполиолы на основе

сложного эфира, которые в настоящем изобретении обозначаются как полукристаллические полиэфирполиолы на основе сложного эфира, и некристаллические полиэфирполиолы на основе сложного эфира, которые включают жидкие полиэфирполиолы на основе сложного эфира и твердые аморфные полиэфирполиолы на основе сложного эфира. Полиэфирполиолы на основе сложного эфира хорошо известны для специалистов в соответствующей области техники, и они могут быть получены в результате проведения реакции между поликарбонowymi кислотами и полиолами. Тем самым, возможным является включение в реакции небольших количеств трехфункциональных спиртов или карбонowych кислот в целях включения разветвления без сшивания. Для получения линейных полиэфирполиолов на основе сложного эфира предпочитается, чтобы большинство мономеров представляло бы собой бифункциональные компоненты. Свойства полиэфирполиолов на основе сложного эфира могут быть подстроены в соответствии с типом сомономеров. Для специалистов в соответствующей области техники хорошо известно то, как получать полукристаллические и некристаллические полиэфирполиолы на основе сложного эфира. Сложный полиэфир должен содержать, по меньшей мере, две гидроксильные группы. Свойства сложного полиэфира могут быть определены различными компонентами. Например, один линейный алифатический диол и линейная алифатическая дикислота будут иметь тенденцию приводить к получению полукристаллических полимеров. Увеличение температуры плавления может быть получено в результате увеличения длины углеродной цепи в дикислоте или в результате использования симметричных ароматических дикислот. Более аморфные материалы могут быть получены в результате увеличения количества сомономеров или включения разветвленных алифатических сомономеров. Полиэфирполиолы на основе сложного эфира могут содержать дополнительные функциональные группы, подобные NH или COOH, которые также могут вступать в реакцию с одним или несколькими изоцианатами. Мономеры, подходящие для использования при получении, описываются ниже.

Компоненты сополимера TPU выбирают таким образом, чтобы предпочтительно были бы получены линейные полиуретаны. В целях получения сополимера TPU, который является по существу свободным от групп NCO, количество групп NCO (эквиваленты) в одном или нескольких изоцианатах выбирают меньшим в сопоставлении с количеством (эквивалентами) реакционно-способных групп OH, NH, COOH полиэфирполиолов на основе сложного эфира.

По меньшей мере, один полиэфирполиол на основе сложного эфира, который включается в сополимер TPU, соответствующий изобретению, предпочтительно может включать

а) по меньшей мере, один полукристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, характеризующийся температурой плавления (T_m) в диапазоне от 40 до 150°C, предпочтительно от 60 до 140°C, более предпочтительно от 80 до 140°C (согласно определению при использовании метода ДСК, соответствующего приведенному ниже определению изобретения), и

б) по меньшей мере, один некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира.

По меньшей мере, один полукристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции а), предпочтительно имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n , согласно измерению при использовании метода ГПХ, соответствующего приведенному ниже определению изобретения), большую, чем 750

г/моль. В более предпочтительных вариантах осуществления значение M_n находится в диапазоне, включающем любую комбинацию из нижнего предела, выбираемого из более, чем 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 и 9500 г/моль, и верхнего предела, выбираемого из 10000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000 и 1000 г/моль. В еще более предпочтительных вариантах осуществления диапазон заключен в пределах от 1000 до 7000 г/моль. В наиболее предпочтительных вариантах осуществления диапазон заключен в пределах от 1000 до 5000 г/моль. Композиция данного полиэфирполиола на основе сложного эфира может быть выбрана из кислотных и диольных мономеров в соответствии с представленным ниже перечислением, которые образуют кристаллический сложный полиэфир. Предпочтительно используют диольные компоненты, в том числе алифатические диолы, такие как 1,4-бутандиол и 1,6-гександиол.

Композиция термоплавкого клея в предпочтительных вариантах осуществления содержит полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции а), в количестве в диапазоне от 5 до 50% (масс.) при расчете на совокупную массу сополимера TPU. В более предпочтительных вариантах осуществления полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции а), содержится в количестве в диапазоне от 10 до 40% (масс.), а в наиболее предпочтительных вариантах осуществления от 15 до 30% (масс.).

Композиция термоплавкого клея в предпочтительных вариантах осуществления содержит полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции б), в количестве в диапазоне от 10 до 90% (масс.) при расчете на совокупную массу сополимера TPU. В более предпочтительных вариантах осуществления полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции б), содержится в количестве в диапазоне от 20 до 80% (масс.), а в наиболее предпочтительных вариантах осуществления от 30 до 60% (масс.). Некристаллические полиэфирполиолы на основе сложного эфира предпочтительно характеризуются температурой стеклования (T_g) в диапазоне от 50 до - 70°C, более предпочтительно от 30 до - 60°C, наиболее предпочтительно от 20 до - 50°C. Некристаллическими полиэфирполиолами на основе сложного эфира предпочтительно могут быть жидкие полиэфирполиолы на основе сложного эфира, которые предпочтительно характеризуются вязкостью в диапазоне от 500 до 50000 мПа-сек при комнатной температуре (приблизительно 25°C).

По меньшей мере, один некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции б), предпочтительно включает

с) некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, имеющий среднечисленную молекулярную массу (M_n), меньшую, чем 750 г/моль; и

д) некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, имеющий среднечисленную молекулярную массу (M_n), составляющую, по меньшей мере, 750 г/моль.

По меньшей мере, один некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции с), предпочтительно имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n , согласно измерению при использовании метода ГПХ, соответствующего приведенному ниже определению изобретения), меньшую, чем 750 г/моль. В более предпочтительных вариантах осуществления значение M_n находится в диапазоне, включающем любую комбинацию из нижнего предела, выбираемого из 200, 300, 400, 500, 600 и 700 г/моль, и верхнего предела, выбираемого из 740, 700, 600, 500, 450, 400, 350, 300 и 250 г/моль. В более предпочтительных вариантах осуществления

диапазон заключен в пределах от 700 до 250 г/моль. В наиболее предпочтительных вариантах осуществления диапазон заключен в пределах от 600 до 300 г/моль. Композиция данного полиэфирполиола на основе сложного эфира может быть выбрана из кислотных и диольных мономеров в соответствии с представленным ниже перечислением, которые образуют некристаллический сложный полиэфир. Предпочтительно используемые диольные компоненты представляют собой этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль и неопентилгликоль.

По меньшей мере, один некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции d), предпочтительно имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n , согласно измерению при использовании метода ГПХ, соответствующего приведенному ниже определению изобретения), большую, чем 750 г/моль. В более предпочтительных вариантах осуществления значение M_n находится в диапазоне, включающем любую комбинацию из нижнего предела, выбираемого из 760, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 9500 и 9750 г/моль, и верхнего предела, выбираемого из 10000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000 и 1000 г/моль. В более предпочтительных вариантах осуществления диапазон заключен в пределах от 1000 до 7000 г/моль. В наиболее предпочтительных вариантах осуществления диапазон заключен в пределах от 1000 до 5000 г/моль. Композиция данного полиэфирполиола на основе сложного эфира может быть выбрана из кислотных и диольных мономеров в соответствии с представленным ниже перечислением, которые образуют некристаллический сложный полиэфир. Предпочтительно используют диольные компоненты, включающие этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль и неопентилгликоль.

Композиция термоплавкого клея в предпочтительных вариантах осуществления содержит полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции с), в количестве в диапазоне от 5 до 50% (масс.) при расчете на совокупную массу сополимера TPU. В более предпочтительных вариантах осуществления полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции с), содержится в количестве в диапазоне от 10 до 40% (масс.), а в наиболее предпочтительных вариантах осуществления в диапазоне от 15 до 30% (масс.).

Композиция термоплавкого клея в предпочтительных вариантах осуществления содержит полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции d), в количестве в диапазоне от 10 до 60% (масс.) при расчете на совокупную массу сополимера TPU. В более предпочтительных вариантах осуществления полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции d), содержится в количестве в диапазоне от 20 до 50% (масс.), а в наиболее предпочтительных вариантах осуществления в диапазоне от 25 до 50% (масс.).

В более предпочтительных вариантах осуществления композиция термоплавкого клея, соответствующая изобретению, содержит от 10 до 30% (масс.) соединения а); от 10 до 35% (масс.) соединения с); от 10 до 35% (масс.) соединения d); и от 10 до 25% (масс.), по меньшей мере, одного полиизоцианата, при расчете на совокупную массу сополимера TPU.

Подходящие для использования полиэфирполиолы на основе сложного эфира получают в результате конденсирования одного или нескольких многоатомных спиртов, предпочтительно содержащих от 2 до 30 атомов углерода, с одной или несколькими поликарбоновыми кислотами, предпочтительно содержащими от 2 до 14 атомов углерода. Подходящие для использования полиолы включают алкилендиолы, в частности, линейные спирты, содержащие от 2 до 30 атомов С, которые демонстрируют

наличие вплоть до четырех, предпочтительно двух групп ОН; гликолевые простые эфиры; и алициклические полиолы. Примеры подходящих для использования многоатомных спиртов включают этиленгликоль, пропиленгликоль, такой как 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, триметилпропан, бутандиол, пентандиол, гександиол, додекандиол, октандиол, хлорпентандиол, глицеринмоноаллиловый простой эфир, глицеринмоноэтиловый простой эфир, диэтиленгликоль, 2-этилгександиол, 1,4-циклогександиол, 1,2,6-гексантириол, 1,3,5-гексантириол, 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)пропан и тому подобное. Полиолы могут быть использованы отдельно или в смеси. Предпочтительно они имеют молекулярную массу в диапазоне от 100 до 750 г/моль, их функциональность предпочтительно составляет 2 или 3.

Примеры поликарбонатовых кислот включают орто-фталевою кислоту, изофталевою кислоту, терефталевою кислоту, тетрахлорфталевою кислоту, малеиновую кислоту, додецилмалеиновую кислоту, октадецилмалеиновую кислоту, фумаровую кислоту, аконитиновую кислоту, тримеллитовую кислоту, трикарбаллиловую кислоту, 3,3'-тиодипропионовую кислоту, янтарную кислоту, адипиновую кислоту, пробковую кислоту, азелаиновую кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, пимелиновую кислоту, себациновую кислоту, циклогексан-1,2-дикарбонатовую кислоту, 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонатовую кислоту, 3-метил-3,5-циклогексадиен-1,2-дикарбонатовую кислоту и соответствующие ангидриды кислот, хлорангидриды кислот и сложные эфиры кислот, такие как фталевый ангидрид, фталоилхлорид и диметиловый сложный эфир фталевой кислоты. Также могут быть использованы и димерные жирные кислоты, где они представляют собой продукт димеризации моно- или полиненасыщенных кислот и/или их сложных эфиров. Предпочтительные димерные жирные кислоты представляют собой димеры кислот, содержащих от C10 до C30, более предпочтительно от C14 до C22, атомов углерода. Подходящие для использования димерные жирные кислоты включают продукты димеризации олеиновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, пальмитолеиновой кислоты и элаидиновой кислоты. Также могут быть использованы и продукты димеризации смесей из ненасыщенных жирных кислот, полученных при гидролизе натуральных жиров и масел, например, подсолнечного масла, соевого масла, оливкового масла, рапсового масла, хлопкового масла и таллового масла. В дополнение к димерным жирным кислотам димеризация обычно в результате приводит к получению переменных количеств олигомерных жирных кислот и остатков мономерных жирных кислот. Подходящие для использования димерные жирные кислоты характеризуются уровнем содержания димерных кислот, большим, чем 75% (масс.) при расчете на совокупную массу исходного материала для димерных жирных кислот.

Кроме того, подходящими для использования полиэфирполиолами на основе сложного эфира являются поликарбонатполиолы. Поликарбонатполиолы могут быть получены, например, в результате проведения реакции между диолами, подобными пропиленгликолю, бутандиолу-1,4 или гександиолу-1,6, диэтиленгликолю, триэтиленгликолю или смесям из двух и более их представителей, и диарилкарбонатами. Подходящими для использования также являются и сложные полиэфиры на основе ϵ -капролактона. Подходящими для использования также являются и полиэфирполиолы на основе сложного эфира, которые содержат одну или несколько уретановых групп в полимерной цепи.

Другие подходящие для использования полиэфирполиолы на основе сложного эфира включают, например, полиолы, произведенные из продуктов переработки масла и в

результате полного раскрытия колец эпоксицированных триглицеридов для смеси жиров, включающей, по меньшей мере, частично олефиненасыщенные жирные кислоты, и, по меньшей мере, одного спирта, содержащего от 1 атома углерода до 12 атомов углерода, с последующей частичной переэтерификацией триглицеридных производных с образованием алкилэфирполиолов на основе сложного эфира, содержащих от 1 атома углерода до 12 атомов углерода в алкильной цепи.

Коммерчески доступные полиэфирполиолы на основе сложного эфира, которые могут быть использованы в практике изобретения, включают полукристаллические или некристаллические сложные полиэфиры. Для данного изобретения необходимо понимать то, что термин «полиэфирполиол на основе сложного эфира» должен включать также и сложный полиэфир, который содержит на конце полимерной цепи аминогруппы или карбоксильные группы. Но предпочтительная группа такого сложного полиэфира соответствует полиэфирдиолам на основе сложного эфира.

Предпочтительными поликарбоновыми кислотами являются алифатические и циклоалифатические дикарбоновые кислоты, содержащие не более, чем 14 атомов углерода, и ароматические дикарбоновые кислоты, содержащие не более, чем 14 атомов. В более предпочтительных вариантах осуществления, по меньшей мере, один полиэфирполиол на основе сложного эфира включает орто-фталат. Необходимо понимать то, что термин «содержащий орто-фталат» в данном контексте должен интерпретироваться таким образом, чтобы термин «орто-фталат» также включал бы его производные, то есть, полиэфирполиол на основе сложного эфира получают в результате проведения реакции для смеси, включающей, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из орто-фталата, фталевого ангидрида или их производных или их комбинаций. В еще более предпочтительных вариантах осуществления орто-фталат включают в полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции b). В наиболее предпочтительных вариантах осуществления орто-фталат включают в полиэфирполиол на основе сложного эфира, соответствующий позиции c).

В качестве подходящих для использования мономерных изоцианатов, применяемых в синтезе для сополимера TPU, предпочтительно выбирают изоцианаты, которые содержат две или три группы NCO. Они включают хорошо известные алифатические, циклоалифатические или ароматические мономерные диизоцианаты. Предпочтительно изоцианаты выбирают из таких соединений, которые имеют молекулярную массу в диапазоне от 160 г/моль до 500 г/моль, например, ароматических полиизоцианатов, таких как 4,4'-дифенилметандиизоцианат (MDI), 2,2'-дифенилметандиизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат, 1,3-фенилендиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, нафталин-1,5-диизоцианат (NDI), толуолдиизоцианат (TDI), тетраметилксилилендиизоцианат, толуолдиизоцианат, нафталин, ди- и тетраалкилдифенилметандиизоцианат, 4,4'-добензилдиизоцианат, и их комбинации.

Также могут быть использованы алифатические изоцианаты, такие как додекандиизоцианат, диизоцианат димерной жирной кислоты, 4,4'-добензилдиизоцианат, 1,6-диизоцианато-2,2,4-триметилгексан, бутан-1,4-диизоцианат, гексан-1,6-диизоцианат (HDI), тетраметоксибутан-1,4-диизоцианат, дициклогексилметандиизоцианат, 1,12-диизоцианатододекан, циклические диизоцианаты, такие как 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат, 1,3-циклогексан- или 1,4-циклогександиизоцианат, 1-метил-2,4-диизоцианатододекан, 1-изоцианатометил-3-изоцианато-1,5,5-триметилциклогексан (изофорондиизоцианат, IPDI), гидрированное или частично гидрированное соединение MDI ([H]12MDI (гидрирование) или [H]6MDI (частичное

гидрирование)), ксилилендиизоцианат (XDI), тетраметилксилилендиизоцианат (TMXDI), ди- и тетраалкилендифенилметандиизоцианат.

Предпочтительно диизоцианаты, содержащие две группы NCO, характеризующиеся различной реакционной способностью, выбирают из группы ароматических, алифатических или циклоалифатических диизоцианатов. Возможным также является включение, по меньшей мере, частично олигомерных диизоцианатов, таких как аллофанатные, карбодимидные, биуретовые продукты конденсирования из диизоцианатов, например, из соединений HDI, MDI, IPDI или других изоцианатов. Могут быть использованы смеси из алифатических или ароматических изоцианатов. Более предпочтительно используют ароматические диизоцианаты.

Композиция термоплавкого клея в предпочтительных вариантах осуществления включает изоцианат в количестве в диапазоне от 5 до 40% (масс.) при расчете на совокупную массу сополимера TPU. В более предпочтительных вариантах осуществления изоцианат содержится в количестве в диапазоне от 10 до 30% (масс.), а в наиболее предпочтительных вариантах осуществления от 10 до 25% (масс.).

Сополимер TPU, соответствующий настоящему изобретению, необязательно может включать удлинитель цепи. Удлинитель цепи, соответствующий изобретению, представляет собой короткоцепочечную органическую молекулу, имеющую специфическую одну определенную молекулярную массу, соответствующую молекулярной массе, меньшей, чем 250 г/моль, и хорошо известен для специалистов в соответствующей области техники. Примеры соединений, например, раскрываются в публикации Appendix 1 page 448 of «The Polyurethanes Handbook», editors David Randall and Steve Lee, John Wiley and Sons 2002. Примерами соединений являются алкандиолы, например, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,12-додекандиол или подобные диолы, которые могут быть замещены группами алкила, циклоалкила, фенила или простого эфира. Данные удлинители цепи не являются олигомерными или полимерными. В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления сополимер TPU является по существу свободным от удлинителя цепи.

Сополимер TPU может, кроме того, включать полиэфирполиол на основе простого эфира, такой как поли(этиленгликоль), поли(пропиленгликоль) или поли(тетраметилгликоль). Полиэфирполиолы на основе простого эфира для специалистов в соответствующей области техники известны, и примеры соединений раскрываются, например, в публикации «The Polyurethanes Handbook», Chapter 6, editors David Randall and Steve Lee, John Wiley and Sons 2002.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления сополимер TPU является по существу свободным от полиэфирполиола на основе простого эфира. Кроме того, в одном предпочтительном варианте осуществления сополимер TPU является по существу свободным от полиэфирполиола на основе простого эфира и удлинителя цепи.

Изготовление сополимера TPU хорошо известно на современном уровне техники и может быть проведено в любой реакционной емкости, которая может быть нагрета. В одном типичном способе полиольные компоненты перемешивают друг с другом в виде расплава, при этом получающуюся в результате композицию необязательно высушивают и необязательно проводят обработку вакуумом вплоть до достижения уровня содержания влаги, меньшего, чем 250 ч./млн.. После этого к полиольной смеси добавляют изоцианаты и для данной смеси проводят реакцию. Специалисты в соответствующей области техники знают то, как определить температуру и время для завершения реакции. Сополимер TPU может быть получен в растворителях, но это не

является предпочтительным, поскольку растворитель требуется удалять перед использованием сополимера TPU в качестве термоплавкого клея.

Сополимер TPU предпочтительно имеет молекулярную массу (M_n) в диапазоне от 5000 до 40000 г/моль, более предпочтительно от 10000 до 30000 г/моль.

5 Термоплавкий клей, соответствующий изобретению, должен содержать, по меньшей мере, один сополимер TPU, соответствующий приведенному выше раскрытию изобретения. Композиция клея, соответствующая изобретению, предпочтительно содержит от 50 до 99,9% (масс.) сополимера TPU, соответствующего изобретению. Более предпочтительно композиция содержит от 60 до 95% (масс.) сополимера TPU, 10 наиболее предпочтительно от 75 до 90% (масс.).

Он может содержать и другие добавки, которые известны на современном уровне техники. Термин «добавка» включает красители, наполнители (например, силикаты, тальк, карбонаты кальция, глины или технический углерод), тиксотропные добавки (например, бентоны, пирогенные кремниевые кислоты, производные мочевины, 15 фибриллированные или пульпированные короткие волокна), красящие пасты и/или пигменты, проводящие добавки (например, разновидности проводящего технического углерода или перхлорат лития), пластификаторы, добавки, придающие клейкость, другие термопластические полимеры, которые отличаются от сополимера TPU, соответствующего изобретению, стабилизаторы, усилители адгезии, реологические 20 добавки, воска и любую их комбинацию.

Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,1 до 50% (масс.) добавок при расчете на совокупную массу композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 5 до 40% (масс.), наиболее предпочтительно от 10 до 25% (масс.).

25 Композиции термоплавких клеев, соответствующие изобретению, могут содержать добавки, придающие клейкость, такие как, например, смолы, произведенные из абиетиновой кислоты, сложных эфиров абиетиновой кислоты, других сложных эфиров канифоли, политерпеновых смол, терпен/фенольных смол, стирированных терпенов, поли-альфа-метилстирола, альфа-метилстиролфенольных или -алифатических, 30 -ароматических или -ароматически/алифатических углеводородных смол или кумарон/инденовых смол или смол, произведенных из низкомолекулярных полиамидов. Данные смолы, придающие клейкость, необязательно могут содержать группы ОН для улучшения совместимости других компонентов.

Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, 35 предпочтительно содержит от 0,1 до 50% (масс.), по меньшей мере, одной добавки, придающей клейкость, при расчете на совокупную массу композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 5 до 40% (масс.), наиболее предпочтительно от 10 до 25% (масс.).

40 Композиции термоплавких клеев, соответствующие изобретению, могут содержать другие термопластические полимеры, которые отличаются от сополимера, соответствующего настоящему изобретению. Они включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: сополимер EVA, полимеры, относящиеся к типу каучуков, стирольные сополимеры, сополимерные сложные полиэферы, поликарбонаты, полиамиды, акриловые полимеры и термопластические полиуретаны.

45 Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,1 до 50% (масс.), по меньшей мере, одного другого термопластического полимера, который отличается от сополимера TPU, соответствующего настоящему изобретению, при расчете на совокупную массу

композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 5 до 40% (масс.), наиболее предпочтительно от 10 до 25% (масс.).

Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,1 до 50% (масс.), по меньшей мере, одного наполнителя при расчете на совокупную массу композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 5 до 40% (масс.), наиболее предпочтительно от 10 до 25% (масс.).

Композиции термоплавких клеев, соответствующие изобретению, могут содержать пластификаторы при том условии, что данные пластификаторы не создают помех для реализации способности клея расплавляться при нагревании, такие как фталаты, бензоаты, сложные эфиры сахарозы и сульфонамиды. В порядке примера могут быть упомянуты жидкие фталатные пластификаторы, пластификаторы на основе ароматических сложных эфиров, таких как, например, сложные эфиры бензойной кислоты, или также твердые пластификаторы, такие как дициклогексилфталат, циклогександиметанолдibenzoат и тому подобное. Также подходящими для использования являются и другие пластификаторы, такие как ацетат-изобутират сахарозы, орто/пара-толуолсульфонамид или N-этил-орто-толуолсульфонамид.

Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,1 до 50% (масс.) пластификаторов при расчете на совокупную массу композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 5 до 40% (масс.), наиболее предпочтительно от 10 до 25% (масс.).

В качестве стабилизаторов могут быть использованы и другие компоненты, такие как антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, гидролизные стабилизаторы. Примерами данных компонентов являются пространственно-затрудненные фенолы, имеющие высокую молекулярную массу, серосодержащие и фосфорсодержащие фенолы или амины. Сюда же включаются пространственно-затрудненные фенолы, полифункциональные фенолы, простой тиоэфир, замещенные бензотриазолы, пространственно-затрудненный бензофенон и/или пространственно-затрудненные амины. Примеры гидролизных стабилизаторов включают олигомерные и/или полимерные алифатические или ароматические карбодиимиды. Такие компоненты коммерчески доступны и известны для специалистов в соответствующей области техники.

Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,1 до 10% (масс.) стабилизатора при расчете на совокупную массу композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 0,2 до 5% (масс.), наиболее предпочтительно от 0,5 до 3% (масс.).

В качестве усилителей адгезии предпочтительно могут быть использованы органофункциональные силаны либо в мономерной, либо в олигомерной, либо в полимерной форме. Композиция термоплавкого клея, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,1 до 10% (масс.) усилителя адгезии при расчете на совокупную массу композиции. В более предпочтительных вариантах осуществления содержатся от 0,2 до 5% (масс.), наиболее предпочтительно от 0,5 до 3% (масс.).

Изготовление композиции клея может быть проведено так, как это известно на современном уровне техники. Сополимер TPU, соответствующий изобретению, изготавливают, а после этого перемешивают с другими компонентами и добавками. Это может быть осуществлено в любом известном устройстве, например, периодическом реакторе, экструдере, смесителе, замесочной машине или подобных машинах. Для некоторых ингредиентов также возможным является добавление к полиэфирполиолу

на основе сложного эфира до проведения реакции с изоцианатом при том условии, что функциональные материалы на добавках не будут создавать помех для прохождения реакции между полиолом и изоцианатом.

Клеем, соответствующим изобретению, является термопластический нереакционно-способный термопластичный клей. Композицию получают при избытке полиольных компонентов, сополимер TPU является по существу свободным от непрореагировавших и мономерных изоцианатов. Таким образом, уменьшается риск использования опасных клеев. После охлаждения слоя клея будут формироваться силы когезии и адгезии. Поскольку для развития полного адгезионного склеивания не требуется какого-либо химического сшивания, это улучшает легкость переработки продуктов, склеенных при использовании такого термопластического клея.

Композиция термопластического клея, соответствующая настоящему изобретению, может быть нанесена на подложку при использовании любого способа, известного для обычного сополимера TPU.

В дополнение к этому композиция термопластического клея, соответствующая настоящему изобретению, может быть нанесена на подложку при использовании способа, включающего стадии

- 1) плавления композиции термопластического клея в нагретом контейнере без перемешивания или сдвигового воздействия;
- 2) перекачивания расплавленной композиции термопластического клея стадии 1) при использовании шестеренного или поршневого насоса через обогреваемый шланг; и
- 3) нанесения композиции термопластического клея при использовании сопла, валика или распылительной головки на подложку.

Температура плавления на стадии 1) предпочтительно является меньшей, чем 160°C, более предпочтительно меньшей, чем 150°C.

Клей настоящего изобретения может быть использован во всех областях, в которых применяют обычные термопластические клеи. Вследствие своих свойств клей настоящего изобретения является в особенности хорошо подходящим для использования в промышленности переплетения книг, при склеивании древесины, плоском ламинировании, упаковывании в эластичные материалы, облицовывании профилей, облицовывании кромок, получении текстолита, формовании при низком давлении и для обуви.

Раздел с примерами

В настоящем изобретении используют следующие далее методы измерения.

Получение сополимера TPU

Полиэфирполиолы на основе сложного эфира и продукт Irganox 1010 отвешивали в стеклянную колбу и нагревали до 120°C при механическом перемешивании. Колбу герметизировали и проводили обработку вакуумом в течение 1 часа (давление 2-5 мбар) при использовании вакуумного насоса для удаления воды. Добавляли чешуйки плиты MDI и обеспечивали для них прохождение реакции с гидроксильными группами при 130°C. За реакцией следовал анализ при использовании инфракрасной спектроскопии вплоть до исчезновения поглощения NCO в области 2200 см⁻¹.

Температура плавления и значение Tg

Данные параметры определяли при использовании микровесов, способных проводить измерение с точностью ±0,01 мг, и установки для метода ДСК Mettler Toledo TA Instruments Q100/Q1000. Калибровку метода ДСК проводили при использовании индиевого стандарта. От 10 до 15 мг образца отвешивали в алюминиевую кювету для метода ДСК и надежно фиксировали крышку. Перед использованием температуру камеры метода

ДСК задавали равной 40°C. Кювету с образцом и кювету с эталоном (холостым образцом) располагали в камере ячейки метода ДСК. Температуру уменьшали до -50°C при скорости охлаждения 15°C в минуту. Температуру выдерживали при -50°C, а после этого увеличивали до 150°C при скорости нагревания 5°C в минуту. Значение Tg получали исходя из перегиба на кривой для теплового потока, в то время как значение Tm получали исходя из пика на кривой для теплового потока.

Определение молекулярной массы

Соответствующие соединения/композиции анализировали на предмет молекулярной массы и молярно-массового распределения при использовании гелепроникающей хроматографии (ГПХ) в одном и том же хроматографическом состоянии. Образцы для испытаний растворяли в N,N-диметилацетамиде и каждый из полученных растворов образцов отфильтровывали через шприцевой фильтр на 0,20 мкм во флакон для анализа. Полученные растворы образцов анализировали при использовании жидкостной хроматографии, использующей методику разделения метода ГПХ с применением колонок Styragel с элюированием системой N,N-диметилацетамид/LiCl и детектирование показателя преломления при 80°C. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) и среднемассовая молекулярная масса (M_w), которые определяли для подвергаемых испытанию веществ, в своей основе имеют внешнюю калибровку, которую проводили при использовании полистирольных стандартов.

Вязкость расплава

Вязкость расплава измеряли при использовании вискозиметра Brookfield Viscometer model RVDV-1+ с регулятором температуры Model 106 и установкой Thermosel, откалиброванного при использовании стандартного по вязкости масла. От 10 до 12 г клея отвешивали в одноразовую трубку алюминиевого вискозиметра. Трубку вставляли в вискозиметр и оставляли в покое для достижения равновесия в течение 30 минут при 160°C. В клей вставляли предварительно нагретый шпиндель № 27 и ему давали возможность вращаться в течение 30 минут при 160°C; скорость вращения изменяли в соответствии с измеренным диапазоном вязкости. После этого измеряли начальную вязкость V1 при 160°C.

Термостойкость

Образец выдерживали в вискозиметре при постоянной температуре 160°C (±1°C) в течение 6 часов. После этого измеряли вязкость V2 при 160°C и в течение периода в 6 часов рассчитывали изменение вязкости в виде:

$$\% \text{ изменения} = [(V2 - V1) / V1] \times 100$$

Время открытой выдержки клея

Клей предварительно нагревали до 160°C и при использовании предварительно нагретого металлического блока для нанесения покрытия на плиту MDF (древесноволокнистая плита средней плотности) наносили пленку с толщиной 150 мкм. Время выставляли на t=0. С интервалами в диапазоне от 5 до 10 секунд на клей накладывали бумажную полоску, используя давление пальца на поверхность бумаги, находящейся в контакте с клеем. По истечении нескольких минут бумагу удаляли. Предел времени открытой выдержки клея имеет место тогда, когда отсутствует какой-либо разрыв бумаги, представляющий собой результат недостатка надлежащего смачивания бумаги клеем.

Адгезия

Сополимер TPU нагревали в течение 30 минут в печи при 160°C и при использовании металлического блока для нанесения покрытия (25 мм в ширину × 0,25 мм в толщину) изготавливали пленку. После этого пленки кондиционировали при комнатной

температуре в течение трех дней. По истечении трех дней полоску клея (10 см в длину) располагали между двумя бумажными полосками тех же самых размеров. Деревянную доску предварительно нагревали при 180°C в течение 2 минут и образцы располагали на доске в печи при 180°C в течение 1 минуты. После этого доску и образцы удаляли из печи и на образец накладывали валик в 2 кг. Образцы оставляли в покое в течение трех дней при комнатной температуре и два куска бумаги отслаивали для обнажения полоски клея. 100% адгезии получают при полном покрытии полоски клея остающейся бумагой (в среднем 3 измерения). Бумажная заготовка имела перекрещивающиеся волокна при 130 г/кв. м, была мелованной и была подвергнута типографской печати.

Полукристаллический сложный полиэфир А1, сополимер гександиола и адипиновой кислоты, $M_n=4065$ г на один моль, $T_m=55^\circ\text{C}$

Полукристаллический сложный полиэфир А2, сополимер диэтиленгликоля и тетрадекановой кислоты, $M_n=3740$ г на один моль, $T_m=90^\circ\text{C}$

Полукристаллический сложный полиэфир А3, сополимер гександиола, адипиновой кислоты и терефталевой кислоты, $M_n=3815$ г на один моль, $T_m=110^\circ\text{C}$

Некристаллический сложный полиэфир В1, сополимер диэтиленгликоля, адипиновой кислоты и изофталевой кислоты, $M_n=1910$ г на один моль, $T_g=-25^\circ\text{C}$

Некристаллический сложный полиэфир В2, сополимер этиленгликоля, неопентилгликоля, себациновой кислоты и изофталевой кислоты, $M_n=1875$ г на один моль, $T_g=-25^\circ\text{C}$

Некристаллический сложный полиэфир В3, сополимер диэтиленгликоля и фталевого ангидрида, $M_n=568$ г на один моль

1,4-бутандиол

1,12-додекандиол

4,4'-MDI

Irganox 1010 (антиоксидант)

В примерах % относится к % (масс.) при расчете на совокупную композицию.

TPU 1 (пример изобретения)	NCO/OH 0,83	
A1	24,9%	
B1	29,6%	
B3	29,6%	
MDI	15,4%	
Irganox 1010	0,5%	
TPU 2 (пример изобретения)	NCO/OH 0,91	
B1	48,9%	
B3	32,0%	
MDI	18,6%	
Irganox 1010	0,5%	
TPU 3 (пример изобретения)	NCO/OH 0,83	
A2	25,0%	
B1	9,9%	
B2	19,8%	
B3	29,7%	
MDI	15,1%	
Irganox 1010	0,5%	
TPU 4 (пример изобретения)	NCO/OH 0,83	
A3	25,0	
B1	9,9%	
B2	19,8%	

	ВЗ	29,7%	
	MDI	15,1%	
	Irganox 1010	0,5%	
	TPU 5 (пример изобретения)	NCO/OH 0,87	
5	A1	24,9%	
	B1	29,5%	
	B3	29,5%	
	MDI	15,6%	
	Irganox 1010	0,5%	

TPU C1 (сравнительный пример), Pearlbond® D12C75, Lubrizol

TPU C2 (сравнительный пример), Sheenthane® AH-780L, Taiwan Sheen Soon

Материал	Вязкость расплава (мПа-сек)	Изменение вязкости (+/- %)
TPU 1	24275	- 2,2
TPU 2	74500	- 1,5
TPU 3	17500	- 2,9
TPU 4	20550	- 1,8
TPU 5	13835	- 6,8
TPU C1	281000	- 84
TPU C2	102000	- 74
Материал	Время открытой выдержки клея (сек)	Адгезия (%)
TPU 5	90	100
TPU C2	10	35

(57) Формула изобретения

1. Композиция термоплавого клея, содержащая термопластический полиуретановый сополимер,

где термопластический полиуретановый сополимер содержит продукт реакции между по меньшей мере одним полиэфирполиолом на основе сложного эфира, где по меньшей мере один полиэфирполиол на основе сложного эфира включает:

а) по меньшей мере один полукристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, характеризующийся температурой плавления (T_m) в диапазоне от 40 до 150°C;

и

б) по меньшей мере один некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира; и

по меньшей мере одним полиизоцианатом, который выбирают из таких, как 4,4'-дифенилметандиизоцианат (MDI), 2,2'-дифенилметандиизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат, 1,3-фенилендиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, нафталин-1,5-диизоцианат (NDI), толуолдиизоцианат (TDI), тетраметилксилилендиизоцианат, ди- и тетраалкилдифенилметандиизоцианат, 4,4'-добензилдиизоцианат, додекандиизоцианат, диизоцианат димерной жирной кислоты, 4,4'-добензилдиизоцианат, 1,6-диизоцианато-2,2,4-триметилгексан, бутан-1,4-диизоцианат, гексан-1,6-диизоцианат (HDI), тетраметоксибутан-1,4-диизоцианат, дициклогексилметандиизоцианат, 1,12-диизоцианатододекан, циклические диизоцианаты, такие как 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат, 1,3-циклогексан- или 1,4-циклогександиизоцианат, 1-метил-2,4-диизоцианатододекан, 1-изоцианатометил-3-изоцианато-1,5,5-триметилциклогексан (изофорондиизоцианат, IPDI), гидрированное или частично гидрированное соединение MDI ([H]12MDI (гидрирование) или [H]6MDI (частичное гидрирование)), ксилилендиизоцианат (XDI), тетраметилксилилендиизоцианат (TMXDI), ди- и тетраалкилендифенилметандиизоцианат и их комбинации,

где молярное соотношение между группами NCO полиизоцианата и группами OH

полиэфирполиола на основе сложного эфира составляет от 0,7:1 до 0,95:1,
где вязкость термопластического полиуретанового сополимера находится в диапазоне от 1000 до 100000 мПа·с при 160°C,

где термопластический полиуретановый сополимер является термостойким, и
где термостойкость определяют как изменение вязкости, меньшее чем ±10% в сопоставлении с начальной вязкостью термопластического полиуретанового сополимера, по истечении 6 ч при 160°C.

2. Композиция термоплавкого клея по п.1, где по меньшей мере один некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира b) включает:

с) некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, имеющий среднечисленную молекулярную массу (M_n) меньше чем 750 г/моль, и

d) некристаллический полиэфирполиол на основе сложного эфира, имеющий среднечисленную молекулярную массу (M_n), составляющую по меньшей мере 750 г/моль.

3. Композиция термоплавкого клея по п.1 или 2, где по меньшей мере один полиэфирполиол на основе сложного эфира включает орто-фталат.

4. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.1-3, где термопластический полиуретановый сополимер имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) в диапазоне от 5000 до 40000 г/моль.

5. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.2-4, где композиция содержит соединение а) в количестве в диапазоне от 5 до 50 мас.% при расчете на совокупную массу термопластического полиуретанового сополимера.

6. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.2-5, где композиция содержит соединение с) в количестве в диапазоне от 5 до 50 мас.% при расчете на совокупную массу термопластического полиуретанового сополимера.

7. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.2-6, где композиция содержит соединение d) в количестве в диапазоне от 10 до 60 мас.% при расчете на совокупную массу термопластического полиуретанового сополимера.

8. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.2-4, где термопластический полиуретановый сополимер содержит:

от 10 до 30 мас.% соединения а),

от 10 до 40 мас.% соединения с),

от 10 до 40 мас.% соединения d) и

от 10 до 25 мас.% по меньшей мере одного полиизоцианата при расчете на совокупную массу термопластического сополимера.

9. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.1-8, где композиция термоплавкого клея содержит от 50 до 99,9 мас.% термопластического полиуретанового сополимера при расчете на совокупную массу композиции.

10. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.1-9, где композиция термоплавкого клея содержит от 0,1 до 50 мас.% добавок при расчете на совокупную массу композиции.

11. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.1-10, где композиция термоплавкого клея содержит от 0,1 до 50 мас.% при расчете на совокупную массу композиции по меньшей мере одного соединения, выбираемого из добавок, придающих клейкость, наполнителей, пластификаторов и, кроме того, термопластических полимеров, которые отличаются от термопластического полиуретанового сополимера, или их комбинации.

12. Композиция термоплавкого клея по любому из пп.1-11, где композиция термоплавкого клея содержит от 0,1 до 10 мас.% по меньшей мере одного соединения, выбираемого из стабилизаторов и усилителей адгезии или их комбинации, при расчете на совокупную массу композиции.

5 13. Способ нанесения композиции термоплавкого клея по любому из пп.1-12 на подложку, включающий стадии

1) плавления композиции термоплавкого клея в нагретом контейнере без перемешивания или сдвигового воздействия;

10 2) перекачивания расплавленной композиции термоплавкого клея стадии 1) при использовании шестеренного или поршневого насоса через обогреваемый шланг; и

3) нанесения композиции термоплавкого клея при использовании сопла, валика или распылительной головки на подложку.

14. Применение композиции термоплавкого клея по любому из пп.1-12 при переплетении книг, склеивании древесины, плоском ламинировании, упаковывании в
15 эластичные материалы, облицовывании профилей, облицовывании кромок, получении текстолита, формовании при низком давлении и для обуви.

20

25

30

35

40

45