



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I741209 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：107130067 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09J175/06 (2006.01) C08G18/42 (2006.01)
 C08G63/183 (2006.01) C08G63/78 (2006.01)
 C08G18/08 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/31 歐洲專利局 17188861.3

(71)申請人：德商贏創運營有限公司(德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)
 德國

(72)發明人：寇伯 尼可萊 KOLB, NICOLAI (DE)；布倫納 加布里埃萊 BRENNER, GABRIELE
 (DE)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：
 TW 201619338A TW 201702278A
 WO 2017/121540A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

具有低含量的單體二異氰酸酯的反應性黏合劑

(57)摘要

本發明係關於一種反應性黏合劑，其包含聚酯與二異氰酸酯之反應產物，該聚酯由單體 A、B 及 C 構建而成，其中 A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為 B 並非 A，且 C=至少一種二醇，且該等單體 A 與單體 B 之莫耳比為 1：10 至 10：1，該聚酯作為多元醇連同視情況選用之一或多種其他多元醇參與反應，其特徵在於該等所用多元醇之平均 OH 數目為 10 至 30mg KOH/g 多元醇，該等所用多元醇之 OH 與該所用二異氰酸酯之 NCO 基團之比值為 1：1.2 至 1：4.0，且該反應產物在 130°C 下之黏度為 1 至 200Pa*s，且亦係關於一種用於產生該反應性黏合劑之方法且亦係關於該反應性黏合劑之用途。

The present invention relates to a reactive adhesive comprising the reaction product of a polyester, constructed from the monomers A, B and C, where A = phthalic acid or phthalic anhydride, B = at least one organic acid having at least two acid groups or the corresponding anhydride or the corresponding ester, with the proviso that B is not A, and C = at least one diol, and that the molar ratio of the monomers A to monomers B is from 1:10 to 10:1, as polyol and optionally one or more further polyols, with a diisocyanate, which is characterized in that the average OH number of the polyols used is from 10 to 30 mg KOH/g polyols, the ratio of OH of the polyols used to NCO groups of the diisocyanate used is from 1:1.2 to 1:4.0, and the reaction product has a viscosity of 1 to 200 Pa*s at 130°C and also a method for production thereof and also use of the reactive adhesive.

【發明摘要】

- 【中文發明名稱】 具有低含量的單體二異氰酸酯的反應性黏合劑
- 【英文發明名稱】 REACTIVE ADHESIVES HAVING A LOW CONTENT
OF MONOMERIC DIISOCYANATE

【中文】

本發明係關於一種反應性黏合劑，其包含聚酯與二異氰酸酯之反應產物，該聚酯由單體A、B及C構建而成，其中A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為B並非A，且C=至少一種二醇，且該等單體A與單體B之莫耳比為1:10至10:1，該聚酯作為多元醇連同視情況選用之一或多種其他多元醇參與反應，其特徵在於該等所用多元醇之平均OH數目為10至30 mg KOH/g多元醇，該等所用多元醇之OH與該所用二異氰酸酯之NCO基團之比值為1:1.2至1:4.0，且該反應產物在130°C下之黏度為1至200 Pa*s，且亦係關於一種用於產生該反應性黏合劑之方法且亦係關於該反應性黏合劑之用途。

【英文】

The present invention relates to a reactive adhesive comprising the reaction product of a polyester, constructed from the monomers A, B and C, where A = phthalic acid or phthalic anhydride, B = at least one organic acid having at least two acid groups or the corresponding anhydride or the corresponding ester, with the proviso that B is not A, and C = at least one diol, and that the molar ratio of the monomers A to monomers B is from 1:10 to 10:1, as polyol and optionally one or more further polyols, with a diisocyanate, which is characterized in that the average

OH number of the polyols used is from 10 to 30 mg KOH/g polyols, the ratio of OH of the polyols used to NCO groups of the diisocyanate used is from 1:1.2 to 1:4.0, and the reaction product has a viscosity of 1 to 200 Pa*s at 130°} and also a method for production thereof and also use of the reactive adhesive.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

- 【中文發明名稱】 具有低含量的單體二異氰酸酯的反應性黏合劑
- 【英文發明名稱】 REACTIVE ADHESIVES HAVING A LOW CONTENT OF MONOMERIC DIISOCYANATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種反應性黏合劑，其包含聚酯與二異氰酸酯之反應產物，該聚酯由單體A、B及C構建而成，其中A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為B並非A，且C=至少一種二醇，且該等單體A與單體B之莫耳比為1:10至10:1，較佳2:8至9:1，該聚酯作為多元醇連同視情況選用之一或多種其他多元醇參與反應，其特徵在於所用多元醇之平均OH數目為10至30 mg KOH/g多元醇，所用多元醇之OH與所用二異氰酸酯之NCO基團之比值為1:1.2至1:4.0，且反應產物在130°C下之黏度為1至200 Pa*s以及一種用於產生反應性黏合劑之方法以及該反應性黏合劑之用途。

【先前技術】

【0002】 (共) 聚酯在本文中亦簡稱為聚酯，其用於多種終端用途。舉例而言，其用作黏合劑中之成分，作為金屬塗層之黏合劑，例如錫罐之內部塗層，作為膜塗層之黏合劑或甚至作為膜產品中之成分。

【0003】 聚酯在黏合劑中之用途之實例係反應性黏合劑，尤其為濕固化反應性黏合劑（反應性熱熔融物-RHM或PU熱熔融物）。此等RHM典型地藉由OH官能化聚合物（多元醇）與二異氰酸酯之反應製得。

【0004】 在此情況下，典型地使用過量二異氰酸酯，進而獲得NCO封端

之聚合物（所謂的預聚物）。在本文中獲得呈NCO封端之聚合物之混合物形式的此等預聚物，其由經由二異氰酸酯連接之多元醇之一或多個重複單元構建而成。另外，由於使用過量二異氰酸酯，反應後預聚物之混合物包含殘餘量之單體二異氰酸酯。由於二異氰酸酯，諸如異氰酸亞甲基二苯基酯（4,4'-MDI）之致命毒性分類，例如期望將成品預聚物或RHM中之該單體二異氰酸酯之含量保持儘可能地低。

【0005】 存在不同降低RHM中剩餘之單體二異氰酸酯之含量的方法。不更詳細地瞭解方法，此等方法為：

- 將聚合二異氰酸酯用於與多元醇之反應中（DE10055786）
- 使用具有不同反應性NCO基團之二異氰酸酯之用途（立體選擇性）。（EP1458780及DE10229519）
- 自成品蒸餾二異氰酸酯（EP1241197）
- 例如藉由進行三聚反應（DE10229780及DE10229781）或與諸如巰基矽烷之濕固化劑（EP2664637）之其他反應來實現的游離NCO至化學鍵之後續反應

【0006】 另一種可能性為使用具有相對較高之分子量的聚合物（多元醇）。

【0007】 一般而言，在RHM或預聚物之製備中，多元醇與二異氰酸酯之重量比藉由以下比值確定：

OH數目（多元醇）:NCO數目（二異氰酸酯）。

【0008】 二異氰酸酯之起始重量自其產生。典型地，選擇OH: NCO在1.0:1.5 - 1.0:3.0範圍內之過量。

【0009】 就指定之異氰酸酯-例如4,4'-MDI而言，-NCO數目是固定的。多元醇與異氰酸酯之重量比因此受多元醇之OHN影響。就具有相對較低之OH數

目的多元醇而言，對應地使用成比例地較低量之二異氰酸酯。

【0010】 降低RHM中剩餘之單體二異氰酸酯之含量的簡單可能性，因此為使用具有相對較低OHN-，亦即對應於相對較高分子量之多元醇。然而，在此情況下，缺點在於藉由提高分子量，多元醇之黏度同樣呈指數般升高。

【0011】 基於聚酯-此等經常用作用於製備RHM之多元醇-此黏度提高為關鍵的，對於非晶形聚酯而言尤其如此。由於本文中經常使用之芳族單體（例如對苯二甲酸或異對苯二甲酸）之性質，非晶形聚酯具有極高黏度。若現有非晶形聚酯之分子量顯著增加，則黏度提高至對於供反應性熱熔融黏合劑使用不再可控之範圍，因為不再確保待使用黏合劑黏結之基板之足夠濕潤。

【0012】 然而，非晶形聚酯對反應性黏合劑（RHM）之製備至關重要，因為藉由添加非晶形聚酯獲得黏合劑之高初始強度。

【0013】 因此，本發明之目標為提供基於聚酯之反應性黏合劑，其具有低含量之剩餘的單體二異氰酸酯（較佳地小於2重量%）且具有進一步能夠實現作為反應性黏合劑之用途的黏度。

【發明內容】

【0014】 已意外地發現，反應性黏合劑可滿足此等需求，該等反應性黏合劑包含具有最小比例之鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐作為單體之聚酯與二異氰酸酯的反應產物。

【0015】 本發明因此係關於反應性黏合劑，其包含聚酯與如申請專利範圍及後續描述中所定義之二異氰酸酯之反應產物，該聚酯包含鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐作為單體。

【0016】 本發明亦係關於一種用於製備根據本發明之反應性黏合劑之方法及其用途。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0017】 根據本發明之反應性黏合劑的優勢在於，由於在所用之二異氰酸酯過量下OH:NCO為1.0:1.2至1.0:4.0之自身較低的OHN，其具有相對較低含量之單體二異氰酸酯但同時具有低黏度。在具有相對較高OHN之現有系統中，對應低含量之單體二異氰酸酯僅在降低過量OH:NCO時為可能的，這將導致寡聚聚胺基甲酸酯之實質構造及對應的黏度提高。

【0018】 根據本發明之反應性黏合劑、用於根據本發明之其產生方法及根據本發明之反應性黏合劑的用途，在下文藉助於實例描述，而不意欲將本發明限制於此等例示性具體實例。當化合物之範圍、通式或類別係如下指定時，此等意圖不僅涵蓋明確提及之化合物之對應範圍或群組而且涵蓋可以藉由省去個別值（範圍）或化合物而獲得的化合物之所有子範圍及子群組。在本說明書之上下文中引用文獻之處，其內容將完全形成本發明之揭示內容之部分，尤其對於所引用之事項而言。除非另外說明，否則下文中指定之百分比係以重量計。除非另外說明，否則例如下文中指定之平均值、莫耳質量平均值係數字平均值。除非另外說明，否則在下文中所指代之材料之性質，例如黏度或類似者，此等係材料在25°C下之性質。當在本發明中使用化學（實驗）式時，所報告指數可以係絕對數字或平均值。與聚合化合物相關之指數較佳係平均值。

【0019】 包含作為多元醇之聚酯、較佳非晶形聚酯連同視情況選用之一或多種其他多元醇與二異氰酸酯之反應產物之根據本發明的反應性黏合劑之特徵，在於所用多元醇之平均OH數目為10至30 mg KOH/g多元醇，所用多元醇之

·OH與所用二異氰酸酯之NCO基團的比值為1:1.2至1:4.0，較佳1:1.6至1:2.5，且反應產物在130°C下之黏度為1至200 Pa*s，該聚酯，較佳非晶形聚酯由單體A、B及C構建而成，其中A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為B並非A，且C=至少一種二醇，其中單體A與單體B之莫耳比自1:10至10:1，較佳地2:8至9:1。

【0020】 單體C可包含一種二醇，兩種不同二醇C1及C2或更多種二醇C1至Cx。單體C較佳至少或恰好包含兩種不同二醇C1及C2。較佳之單體C係單乙二醇、二乙二醇、丁基乙基丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,3-甲基丙二醇及/或1,5-甲基戊二醇。單體C1尤其較佳地為單乙二醇且單體C2尤其較佳地為新戊二醇或1,3-甲基丙二醇。

【0021】 單體B可為一或多種有機酸。若單體B為兩種或更多種有機酸，則其較佳為至少兩種不同的有機酸。

【0022】 單體B較佳地為至少一種選自對苯二甲酸、異對苯二甲酸、己二酸及琥珀酸之酸。

【0023】 聚酯之OH數目較佳為小於28 mg KOH/g、較佳10至26 mg KOH/g、尤其較佳12至24 mg KOH/g。藉由此值確保聚酯之足夠高的分子量以便實現單體二異氰酸酯在根據本發明之反應性黏合劑中之含量<2重量%。

【0024】 聚酯在130°C之黏度較佳為小於100 Pa*s，較佳地小於80 Pa*s。

【0025】 聚酯之玻璃轉移溫度較佳為20°C至60°C，較佳25至55°C。

【0026】 尤其較佳為玻璃轉移溫度為30 +/- 10°C、較佳30 +/- 5°C且130°C下之黏度為小於20 Pa*s、較佳1至15 Pa*s或玻璃轉移溫度為48 +/- 10°C、較佳48 +/- 5°C且130°C下之黏度為小於100 Pa*s、較佳大於30至小於80 Pa*s的聚酯。

【0027】 作為根據本發明之反應性黏合劑中之視情況選用的其他多元

醇，可以例如使用聚酯多元醇、聚醚多元醇及任何羥基官能性組分。此等視情況選用之多元醇之選擇為任意的。然而，所用多元醇不應實質上提高調配物之平均OHN，較佳地提高不超過10%。

【0028】 作為視情況選用之其他聚酯多元醇，可使用例如液體或固體、非晶形或（半）結晶聚酯，其具有數目平均值在2000 g/mol與30 000 g/mol之間、較佳在3000 g/mol與10 000 g/mol之間的分子量（由羥基數目計算），較佳為使用線性聚酯多元醇。

【0029】 所使用之視情況選用之聚醚多元醇可例如為聚醚二醇或聚醚三醇。此等之實例為例如乙二醇、丙二醇及丁烷-1,4-二醇之均聚物及共聚物。所添加之聚醚多元醇之分子量（數目平均值）應較佳處於2000 g/mol至30 000 g/mol，較佳在3000 g/mol與10 000 g/mol之間的範圍內。

【0030】 所使用之視情況選用之任意的羥基官能性組分較佳為羥基官能性聚烯烴，諸如羥基官能性聚丁二烯、羥基官能性聚異戊二烯、羥基官能性聚烯烴、羥基官能性聚碳酸酯或羥基官能性聚丙烯酸酯。

【0031】 為製備根據本發明之反應性黏合劑，所用之二異氰酸酯較佳為芳族、脂族及/或環脂族異氰酸酯，經碳化二亞胺改質之異氰酸酯或異氰酸酯封端之預聚物。較佳之二異氰酸酯為二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二異氰酸酯、二異氰酸甲苯酯異構體、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯及其混合物。尤其較佳之二異氰酸酯為二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯及二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯與二苯基甲烷2,4'-二異氰酸酯之混合物。

【0032】 除了反應產物之外，根據本發明之反應性黏合劑可包含其他添加劑，其以全部調配物計達到至多50重量%、較佳5至40重量%之程度，尤其例如確保改善水解穩定性的添加劑。此等添加劑可為例如：非官能化聚合物，例

如熱塑性聚胺基甲酸酯（TPU）及/或聚丙烯酸酯及/或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）；顏料或填充劑，例如滑石、二氧化矽、二氧化鈦、硫酸鋇、碳酸鈣、碳黑或彩色顏料、增黏劑（例如松香、烴樹脂、酚樹脂）及老化穩定劑及助劑。

【0033】 根據本發明之反應性黏合劑較佳為反應性熱熔融黏合劑（reactive hotmelt adhesives；RHM），其在藉由濕氣（例如空氣濕度或潮濕基板）施加之後經進一步化學交聯。

【0034】 根據本發明之反應性黏合劑可藉由習知方法製得，在該等方法中使多元醇與二異氰酸酯反應。根據本發明之反應性黏合劑較佳藉由如下所述之根據本發明之方法製得。

【0035】 用於製備反應性黏合劑，尤其根據本發明之反應性黏合劑之根據本發明的方法，其特徵在於所用多元醇之平均OH數目為10至30 mg KOH/g多元醇且所用多元醇之OH基團與所用二異氰酸酯之NCO基團之比值為1:1.2至1:4.0，較佳1:1.6至1:2.5，在該方法中單體A、B及C經酯化，其中A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為B並非A，且C=至少一種二醇，其中單體A與單體B之莫耳比為1:10至10:1，較佳2:8至9:1，且此聚酯作為多元醇，視情況在一或多種其他多元醇存在下與至少一種二異氰酸酯反應。

【0036】 聚酯較佳經由熔融縮合來合成。為此目的，前述單體較佳最初以0.5:1.5、較佳1.0:1.3之羥基:羧基之當量比值填充且熔融。聚縮合較佳在150至280°C之溫度下，較佳歷經3至30小時之過程，較佳在熔融物中進行。

【0037】 釋放的大部分水量首先在標準壓力下蒸餾出可為有利的。在其他過程中，較佳排除其餘反應水以及揮發性二醇，直至達到目標分子量為止。視情況，此可易於經由減壓、經由擴大表面積或藉由使惰性氣體流通過反應混

合物來達成。

【0038】 可額外藉由在反應之前或在反應期間添加共沸物形成劑及/或催化劑來加速酯化。適合之共沸物形成劑之實例為甲苯及二甲苯。較佳之催化劑為諸如鈦酸四丁酯或氧化(二丁基)錫之有機鈦或有機錫化合物及基於其他金屬(諸如鋅或銻)之催化劑，以及無金屬酯化催化劑。

【0039】 此外，可有利的為向酯化混合物添加其他添加劑及加工助劑，諸如抗氧化劑或顏色穩定劑。

【0040】 為製備根據本發明之聚酯，原則上一般對於單體B(二羧酸或聚羧酸)及C(二醇或多元醇)不存在限制且原則上對於單體B及單體C可使用全部混合比值。選擇藉由所需聚酯物理性質指導。

【0041】 根據本發明使用之單體B為具有兩個或更多個羧基之羧酸或其酸酐或酯。單體B可較佳地為芳族或飽和或不飽和脂族或飽和或不飽和環脂族二羧酸或聚羧酸。較佳使用二羧酸。所用之較佳芳族羧酸為諸如對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸及間苯二甲酸之化合物。

【0042】 所用較佳線性脂族羧酸為例如丁二酸、丁二酸二甲酯、己二酸、己二酸二甲酯、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、癸二酸二甲酯、十一烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、十三烷二酸、1,14-十四烷二羧酸、1,16-十六烷二酸、1,18-十八烷二酸以及其混合物。

【0043】 所用較佳飽和環脂族羧酸為1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸或1,2-環己烷二羧酸。

【0044】 原則上有可能使用任何所需單體C用於製備聚酯。單體C應理解為意指帶有兩個或更多個羥基之化合物。舉例而言，可使用線性或分枝脂族及/或環脂族及/或芳族二醇或多元醇。較佳使用恰好具有兩個羥基之化合物。

【0045】 適合之單體C之實例為乙二醇、丙二醇-1,2、丙二醇-1,3、丁二

醇-1,4、丁二醇-1,3、丁二醇-1,2、丁二醇-2,3、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、辛二醇-1,8、壬二醇-1,9、十二烷二醇-1,12、新戊二醇、丁基乙基丙二醇-1,3、甲基丙二醇-1,3、甲基戊二醇、環己烷二甲醇、三環[2.2.1]癸烷二甲醇、檸檬烯二甲醇之異構體、異山梨糖醇、三羥甲基丙烷、甘油、1,2,6-己三醇、季戊四醇、聚乙二醇、聚丙二醇以及其混合物，以及芳族多羥基化合物（諸如對苯二酚、雙酚A、雙酚F、二羥基萘等）與環氧化物，諸如環氧乙烷或環氧丙烷或醚二醇之反應產物，亦即低聚物或聚合物，例如基於乙二醇、丙二醇或丁二醇-1,4或三羥甲基丙烷、季戊四醇或甘油之反應產物。

【0046】 用於根據本發明之方法之單體C較佳為兩種不同的二醇C1及C2。較佳之單體C係單乙二醇、二乙二醇、丁基乙基丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,3-甲基丙二醇及/或1,5-甲基戊二醇。單體C1尤其較佳地為單乙二醇且單體C2尤其較佳地為新戊二醇或1,3-甲基丙二醇。

【0047】 較佳為使用二醇作為單體C且二羧酸作為單體B。

【0048】 若內酯及羥基羧酸用作其他單體以用於製備聚酯，則其可為有利的。

【0049】 在酯化中獲得之聚酯較佳地具有至少一個羥基及/或羧基端基；官能度較佳為1.0至4.0，尤其較佳地為1.5至3.0。

【0050】 根據DIN EN ISO 2114測定之酸端基之濃度較佳在0與10 mg KOH/g之間但較佳低於2 mg KOH/g。

【0051】 根據本發明使用之聚酯的數目平均分子量較佳為2000-30 000 g/mol，較佳3000-10 000 g/mol。其係根據DIN 55672-1藉助於凝膠滲透層析法以四氫呋喃作為溶析劑且聚苯乙烯用於校正來測定。

【0052】 根據本發明使用之聚酯在調配物（無添加劑）中之比例係以總

調配物計1至95重量%、較佳5至60重量%且尤其較佳10至50重量%。以此方式，在黏合劑施用之後可直接實現足夠的設定速度及自其獲得的反應性黏合劑之足夠的處理強度。

【0053】 作為視情況選用之其他多元醇，例如可使用聚酯多元醇、聚醚多元醇及任何羥基官能性組分。此等視情況選用之多元醇之選擇為任意的。然而，所用多元醇不應實質上提高調配物之平均OHN，較佳地提高不超過10%。

【0054】 作為視情況選用之其他聚酯多元醇，可使用例如液體或固體、非晶形或（半）結晶聚酯，其具有數目平均值在2000 g/mol與30 000 g/mol之間、較佳在3000 g/mol與10 000 g/mol之間的分子量（由羥基數目計算），較佳為使用線性聚酯多元醇。

【0055】 所使用之視情況選用之聚醚多元醇可例如為聚醚二醇或聚醚三醇。此等之實例為例如乙二醇、丙二醇及丁烷-1,4-二醇之均聚物及共聚物。所添加之聚醚多元醇之分子量（數目平均值）應較佳處於2000 g/mol至30 000 g/mol，較佳在3000 g/mol與10 000 g/mol之間的範圍內。

【0056】 所使用之視情況選用之任意的羥基官能性組分較佳為羥基官能性聚烯烴，諸如羥基官能性聚丁二烯、羥基官能性聚異戊二烯、羥基官能性聚烯烴、羥基官能性聚碳酸酯或羥基官能性聚丙烯酸酯。

【0057】 用於根據本發明之方法之二異氰酸酯可為芳族、脂族及/或環脂族異氰酸酯，以及經碳化二亞胺改質之異氰酸酯或異氰酸酯封端之預聚物。較佳使用芳族二異氰酸酯。所用之較佳之二異氰酸酯為二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二異氰酸酯、二異氰酸甲苯酯異構體、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯及其混合物。所用之尤其較佳之二異氰酸酯為二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯及二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯與二苯基甲烷2,4'-二異氰酸酯之混合物。

【0058】 除二異氰酸酯以外，亦可使用聚異氰酸酯。

【0059】 若以總調配物計將其他添加劑添加到至多50重量%，較佳5至40重量%之程度，尤其添加例如確保對水解之改善穩定性的添加劑，則其可為有利的。此等添加劑可為例如：非官能化聚合物，例如熱塑性聚胺基甲酸酯（TPU）及/或聚丙烯酸酯及/或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）；顏料或填充劑，例如滑石、二氧化矽、二氧化鈦、硫酸鋇、碳酸鈣、碳黑或彩色顏料、增黏劑（例如松香、烴樹脂、酚樹脂）及老化穩定劑及助劑。

【0060】 在最簡單的情況下，根據本發明之反應性黏合劑藉由在攪拌容器中在有或無溶劑的情況下、較佳在熔融下混合個別組分而產生。熔融溫度較佳視成分之黏度而定。其較佳在100°C至180°C範圍內。

【0061】 視各別調配物之黏度而定，根據本發明之反應性黏合劑較佳地在50至200°C、較佳80至150°C之溫度下施用。

【0062】 根據本發明之反應性黏合劑特別適於生產多種基板之黏合劑黏結，尤其適於金屬基板及紡織物之黏結且極特別適於各種塑膠之黏結。黏結之性質及程度不受限制。較佳地，黏結為木材及傢俱行業（例如裝飾膜組裝黏結及層壓於纖維板上）中、汽車領域（例如膜或紡織物層壓於門側部件、內頂襯裡、座椅製造及保持器黏結）中、建築行業中、鞋業及紡織行業以及窗戶構建（例如用於輪廓加套）中之黏結。另外，本發明之黏合劑適合作為密封劑及作為塗佈材料用於封裝行業。

【0063】 根據本發明之反應性黏合劑適用於單封裝或雙封裝系統。在單封裝黏合劑中，反應產物藉由使多元醇與二異氰酸酯或聚異氰酸酯時間獨立於黏合劑施用，尤其在顯著較早的時間點反應來製得。根據本發明之聚胺基甲酸酯黏合劑施用後為例如藉由黏合劑中存在之共反應物之熱誘導或濕誘導反應來固化。

【0064】 在雙封裝黏合劑之情況下，混合物在黏合劑施用之前直接產生。與單封裝施用相比，雙封裝施用之缺點為例如在混合操作中增加技術複雜程度及更易於出錯。

【0065】 根據本發明之反應性黏合劑可用於實例黏結塑膠、金屬或木材或用於將塑膠黏結至金屬及/或木材。較佳為將根據本發明之反應性黏合劑用於黏結例如ABS、聚碳酸酯、PET、PMMA、PVC、木材或金屬。

【0066】 即使無進一步說明，咸信，熟習此項技術者將能夠最廣泛利用上述描述。較佳具體實例及實例因此僅理解為描述性揭示內容，其不決以任何方式為限制的。

【0067】 本發明之主題詳細闡明於以下實例中，無任何意願將本發明之主題限於此等實例。

【0068】 實施例：

【0069】 1.測試方法：

【0070】

a) 測定酸值：

酸端基之濃度係根據DIN EN ISO 2114藉由滴定法測定，以mg KOH/g聚合物為單位。

【0071】

b) OH數目之測定 (OHN)：

OH基之濃度係根據DIN 53240-2藉由滴定法測定，以mg KOH/g聚合物為單位。

【0072】

c) NCO數目之測定 (NCON)：

NCO數目係根據DIN EN 1242藉由滴定法以重量%為單位測定。

【0073】

d) 黏度測定：

所製得聚酯及聚酯與二異氰酸酯之反應產物的黏度係在各種情況中指定之溫度下使用旋轉黏度計根據DIN EN ISO 3219以Pa.s為單位測定。

【0074】e) 玻璃轉移溫度 T_g 之測定：

用於本發明之上下文中之聚酯的熱性質係藉由差示掃描熱量測定 (differential scanning calorimetry ; DSC) 根據DSC方法DIN 53765測定。規定第二加熱時間間隔之值且加熱速率係10 K/min。

【0075】

f) 分子量測定：

根據本發明之聚酯之數目平均分子量係根據DIN 55672-1藉助於凝膠滲透層析法以四氫呋喃為溶離劑及聚苯乙烯用於校正來測定。

【0076】

g) 游離MDI單體含量之GPC測定

游離4,4'-MDI之含量係藉由GPC使用配備有Waters e2695分離模組W/O H/C及Waters 2414 Ri偵測器之Alliance HPLC以重量%為單位測定，其中以下柱組合用於實現最佳的低分子量分離：2 × Agilent PL凝膠 3 μm 100 Å 300 × 7.5 mm。量測係相對於4,4'-MDI之純樣品作為參考之量測。

【0077】

2.用於製備聚酯之合成方法：

使二醇與二酸或二酸酐之混合物在氮氣下在裝備有蒸餾附件之2 L玻璃燒瓶中以表1中指定之量熔融。在240°C之溫度下，所形成之大部分反應水在約四至六小時內蒸餾出。隨後，藉由量測酸值每30分鐘研究反應進程。自< 15 mg

KOH/g之酸值，添加1.5 g 鈦酸四正丁酯（來自Borica有限公司之Tytan TNBT；以聚酯之理論產量計0.1重量%），將溫度降低至230°C且將設備中之壓力分階段降低至10 mbar，其中選擇階段使得避免熔融物之強烈發泡。隨後，藉由量測酸值每30分鐘研究反應進程。當不再存在酸端基時終止反應（酸值<1 mg KOH/g）且獲得 22 ± 2 mg KOH/g之羥基端基之濃度。

【0078】 根據上述測定方法，測定所獲得聚酯之OH數目（OHN）、在130°C下之黏度及玻璃轉移溫度Tg。所測定之值列於表1中。

【0079】 表1：所獲得聚酯之所用量及參數

實施例 (聚酯)	二醇之初始重量 (mol)	二酸之初始重量 (mol)	OHN	黏度 (130°C下)	Tg
P1 (共聚)	241 g MEG (3.89 mol) 405 g NPG (3.89 mol)	576 g TPA (3.47 mol) 576 g IPA (3.47 mol)	23	222 Pa.s	59°C
P2 (共聚)	241 g MEG (3.89 mol) 405 g NPG (3.89 mol)	346 g TPA (2.08 mol) 806 g IPA (4.86 mol)	21	265 Pa.s	58°C
P3	241 g MEG (3.89 mol) 405 g NPG (3.89 mol)	576 g TPA (3.47 mol) 513 g PAA (3.47 mol)	23	60 Pa.s	48°C
P4	241 g MEG (3.89 mol) 405 g NPG (3.89 mol)	576 g IPA (3.47 mol) 513 g PAA (3.47 mol)	22	33 Pa.s	47°C
P5	241 g MEG (3.89 mol) 405 g NPG (3.89 mol)	806 g IPA (4.86 mol) 308 g PAA (2.08 mol)	23	48 Pa.s	50°C
P6	295 g MEG (4.76 mol) 330 g NPG (3.17 mol)	588 g IPA (3.54 mol) 524 g PAA (3.54 mol)	22	37 Pa.s	45°C
P7	244 g MEG (3.94 mol) 409 g NPG (3.94 mol)	524 g IPA (3.15 mol) 519 g PAA (3.51 mol) 41 g SUC (0.35 mol)	22	38 Pa.s	43°C

MEG：乙二醇

NPG：新戊二醇

TPA：對苯二甲酸

IPA：異對苯二甲酸

PAA：鄰苯二甲酸酐

SUC：丁二酸

【0080】 如自表1顯而易見，比較實施例P1及P2展示僅包含TPA及/或IPA

作為芳族二酸之聚酯，在130°C下為約22之低OHN，具有> 200 Pa.s之極高黏度。

【0081】 本發明實施例P3、P4及P6證實藉由將TPA或IPA更換為PAA，相比於P1黏度可顯著降低。具有較低比例之PAA作為共聚單體之實施例P5展示此與P2類似。

【0082】 實施例P7展示，在富含PAA之聚合物中，小比例之脂族二酸已足以顯著降低黏度，同時玻璃轉移溫度亦較高。

【0083】

3.與異氰酸亞甲基二苯基酯之反應以得到反應性黏合劑

所使用之商業聚合物：

DYNACOLL® 7150：具有OHN 43， $T_g = 50^\circ\text{C}$ 之非晶形聚酯（Evonik Resource Efficiency GmbH）

DYNACOLL® 7250：具有OHN 21， $T_g = -50^\circ\text{C}$ 之液體聚酯（Evonik Resource Efficiency GmbH）

【0084】 在500 ml凸緣燒瓶中，使300 g表2中指定之多元醇混合物在130°C下熔融且在真空下乾燥45分鐘。隨後，以1:2.0之莫耳OH/NCO比添加表2中指定之量的二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯（Desmodur 44M - Covestro）且使混合物快速均勻化。為了完全轉化共反應物，在保護性氣體氛圍下在130°C下攪拌混合物45分鐘。隨後分析濕固化反應性熱熔融黏合劑（RHM）之黏度及NCO含量且裝瓶。

【0085】 表2：所獲得反應性黏合劑（RHM）之所用量及參數

			RHM 1 (本發明)	RHM 2 (本發明)	RHM 3 (比較實施例)
P4	OHN 22	重量%	200g		
P6	OHN 22	重量%		200 g	
DYNACOLL 7150	OHN 43	重量%			200 g
DYNACOLL 7250	OHN 21	重量%	100g	100 g	100 g
二苯基甲烷 4,4'-二異氰酸酯			29g	29 g	47.7 g
Vis 130°C , RVDV-II		Pa.s	32	25	27
單體 MDI (經由 GPC)		重量%	1.6	1.8	2.8

【0086】 如表2中可見，與比較反應性黏合劑RHM 3相比，本發明反應性黏合劑RHM1及RHM2在與二異氰酸酯反應之後均具有顯著較低含量之單體二異氰酸酯（MDI）。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種反應性黏合劑，其包含聚酯與二異氰酸酯之反應產物，該聚酯由單體A、B及C構建而成，其中A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為B並非A，且C=至少一種二醇，且該等單體A與單體B之莫耳比為1:10至10:1，該聚酯作為多元醇連同視情況選用之一或多種其他多元醇參與反應，其特徵在於該等所用多元醇之平均OH數目為10至30 mg KOH/g多元醇，該等所用多元醇之OH與該所用二異氰酸酯之NCO基團之比值為1:1.2至1:4.0，且該反應產物在130°C下之黏度為1至200 Pa*s，

其中該反應性黏合劑具有以反應產物及二異氰酸酯之總數計小於2重量%之殘餘含量的單體二異氰酸酯。

【第2項】如請求項1所述之反應性黏合劑，其中該等單體C選自單乙二醇、二乙二醇、丁基乙基丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,3-甲基丙二醇及/或1,5-甲基戊二醇。

【第3項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該等單體C包含至少兩種不同二醇C1及C2。

【第4項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該等單體B為至少兩種不同的有機酸。

【第5項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該單體B僅包含一種有機酸。

【第6項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該（等）單體B為/包含至少一種選自對苯二甲酸、異對苯二甲酸、己二酸及丁二酸之酸。

【第7項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該聚酯在130°C下之黏度為小於100 Pa*s。

【第8項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該聚酯之玻璃轉移溫度為20°C至60°C。

【第9項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該聚酯具有30 +/- 10°C之玻璃轉移溫度及在130°C下小於20 Pa*s之黏度或其具有48 +/- 10°C之玻璃轉移溫度及在130°C下小於100 Pa*s之黏度。

【第10項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該反應性黏合劑具有以反應產物及二異氰酸酯之總數計0.01至小於1重量%之殘餘含量的單體二異氰酸酯。

【第11項】如請求項1或2所述之反應性黏合劑，其中該二異氰酸酯為異構體純的或為MDI（異氰酸亞甲基二苯基酯）之異構混合物。

【第12項】一種用於製備如請求項1至11中任一項所述之反應性黏合劑之方法，其特徵在於該等單體A、B及C經酯化，其中A=鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐，B=至少一種具有至少兩個酸基之有機酸或對應酸酐或對應酯，其限制條件為B並非A，且C=至少一種二醇，其中該等單體A與單體B之莫耳比為1:10至10:1，且此聚酯作為多元醇，視情況在一或多種其他多元醇存在下與至少一種二異氰酸酯反應，其中該等所用多元醇之平均OH數目為10至30 mg KOH/g多元醇，該等所用多元醇之OH基團與該所用二異氰酸酯之NCO基團之比值為1:1.2至1:4.0。

【第13項】如請求項12所述之方法，其中該等所用單體C為單乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,3-甲基丙二醇及/或1,5-甲基戊二醇，且該所用單體B為至少一種選自對苯二甲酸、異對苯二甲酸、己二酸及丁二酸之酸。

【第14項】一種如請求項1至11中任一項所述之反應性黏合劑的用途，其用於黏結塑膠、金屬或木材或用於將塑膠黏結至金屬及/或木材。