



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619802 B

(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201380047213.3

(22)申请日 2013.09.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104619802 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(30)优先权数据

12183958.3 2012.09.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/068842 2013.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/041033 DE 2014.03.20

(73)专利权人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72)发明人 K·帕斯寇斯基 D·简科

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 冯奕

(51)Int.Cl.

C09J 151/06(2006.01)

C09J 123/12(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

C08L 57/02(2006.01)

审查员 王超群

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

用作可再活化预涂层的反应性聚烯烃热熔粘合剂

(57)摘要

本发明涉及热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物具有至少一种在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃、至少一种在25℃下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃和至少一种在25℃下增粘的树脂,其中组分(a)的以重量计的含量与其接枝度的乘积 ≤ 0.06 。相对于常规的基于聚- α -烯烃的热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物的特征在于,其在加工和交联之后可再活化,即可以借助于热和压力转化成液体状态或软化状态并且重新良好地进行加工。同时,根据本发明的热熔粘合剂具有反应性聚烯烃热熔粘合剂特有的物理加工性能,例如高的初始耐热性、高的最终强度和热稳定性以及良好的耐环境影响性。

1. 热熔粘合剂组合物, 包含

- (a) 至少一种在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃,
- (b) 至少一种在25℃下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃, 和
- (c) 至少一种在25℃下增粘的树脂,

其中组分 (a) 的以重量计的含重与其接枝度的乘积 ≤ 0.06 ,

并且所述增粘的树脂具有用环球法根据DIN EN4625 (2006/04) 测得的60至100℃的熔点或软化点, 以及所有增粘的树脂与所有在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃的重量比例在0.10和0.35之间。

2. 根据权利要求1所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃具有70至150℃的软化温度。

3. 根据权利要求1所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃具有80至120℃的软化温度。

4. 根据权利要求1所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃具有90至110℃的软化温度。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃为硅烷接枝的聚- α -烯烃。

6. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃为硅烷接枝的聚乙烯或聚丙烯。

7. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃为借助于齐格勒纳塔法制得的其上接枝硅烷基团的聚- α -烯烃。

8. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述组分 (a) 的含重与其接枝度的乘积 ≤ 0.04 。

9. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述组分 (a) 的含重与其接枝度的乘积 ≤ 0.025 。

10. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述组分 (a) 的含重与其接枝度的乘积 ≤ 0.02 。

11. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述在25℃下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃包含不具有硅烷基团的无规立构聚- α -烯烃。

12. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述增粘的树脂具有用环球法根据DIN EN4625 (2006/04) 测得的80至100℃的熔点或软化点。

13. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述增粘的树脂为烃树脂。

14. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述增粘的树脂为脂族C₅-C₉-烃树脂。

15. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述增粘的树脂的量为1至20重量%, 以热熔粘合剂组合物计。

16. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物, 其特征在于, 所述增粘的树脂的量为5至15重量%, 以热熔粘合剂组合物计。

17. 根据权利要求1至4任一项所述的热熔粘合剂组合物,其特征在于,所有增粘的树脂与所有在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃的重量比例在0.12和0.2之间。

18. 根据权利要求1至17任一项所述的热熔粘合剂组合物用于粘合薄膜的用途。

19. 根据权利要求1至17任一项所述的热熔粘合剂组合物用于粘合聚烯烃薄膜,泡沫或织物的用途。

20. 根据权利要求1至17任一项所述的热熔粘合剂组合物作为层合粘合剂的用途。

21. 复合体,包括

-第一基材,所述第一基材包括玻璃、塑料、木材、薄膜、泡沫材料或织物,

-根据权利要求1至17任一项所述的热熔粘合剂组合物或由所述热熔粘合剂组合物获得的经交联的热熔粘合剂组合物,以及

-第二基材,

其中所述热熔粘合剂组合物或经交联的热熔粘合剂组合物设置在第一基材和第二基材之间。

22. 根据权利要求21所述的复合体,其特征在于,所述第一基材包括塑料。

23. 用于制备根据权利要求21或22所述的复合体的方法,包括如下步骤:

(i) 熔化根据权利要求1至17任一项所述的热熔粘合剂组合物,

(ii) 将熔化的热熔粘合剂组合物施用在第一基材上,所述第一基材包括玻璃、塑料、木材、薄膜、泡沫材料或织物,

(iii) 任选加热第一基材,和

(iv) 使第二基材与熔化的热熔粘合剂组合物接触。

24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,所述第一基材包括塑料。

用作可再活化预涂层的反应性聚烯烃热熔粘合剂

背景技术

[0001] 为了与热工件层合,在实践中主要使用基于分散体或溶剂的聚氨酯粘合剂。所述粘合剂体系具有高的分子量并且在层合之后提供高的初始强度,即使是在升高的脱模温度下。相比于经分散的和溶解的聚氨酯粘合剂,反应性聚氨酯热熔粘合剂具有显著更低的分子量并且因此不提供初始强度,特别是在升高的温度下。这一问题在下文中被称为“初始耐热性”问题。

[0002] 然而,在用分散的或溶解的聚氨酯粘合剂层合非极性物质(例如聚丙烯或聚乙烯)时,在基于聚氨酯的粘合剂的情况下需要预处理基材,因为基于聚氨酯的粘合剂由于其高极性仅不充分地粘附在非极性基材上。因此特别适合于所述应用的是聚烯烃热熔粘合剂(也被称为热熔胶),因为聚烯烃热熔粘合剂具有非常非极性的性质,因此在其应用中(例如与聚烯烃薄膜)不需要预处理。

[0003] 可以有利地用于层合目的的反应性热熔粘合剂的一个特别种类基于聚烯烃,特别是基于硅烷接枝的聚烯烃预聚物,其通过与其它聚合物和树脂混合从而配制成热熔粘合剂。所述硅烷接枝的聚烯烃预聚物的制备例如描述在US 5,994,474或DE 40 00 695 A1中。

[0004] 在基于硅烷接枝的聚- α -烯烃的热熔粘合剂的情况下,粘合剂在施涂之后不仅物理地(即通过冷却)硬化,而且在存在水分的情况下也使化学反应基团(例如聚合物中存在的甲氧基硅烷基团)与水反应形成硅醇,所述硅醇然后在缩合反应中与其它硅醇基团反应形成位于各个聚合物分子之间的共价键。因此所述粘合剂获得其最终性能,特别是其高的耐热性和耐环境影响性。

[0005] 为了以薄层形式粘合,在使用这种热熔粘合剂的情况下在实践中通常使用再活化方法,即首先将粘合剂施加在基材侧面上,粘合剂在基材侧面上迅速硬化。然后通过重新供热使粘合剂再活化并且使粘合剂处于能够充分润湿第二基材的状态。

[0006] 对于湿反应性热熔粘合剂的加工而言典型的是,必须同时在预涂布之后加工湿反应性热熔粘合剂。只有在如下条件下才可以保证所述情况:粘合剂的交联进行至一定程度(即不完全),因为否则热熔粘合剂不再能够被活化。然而实践中通常成问题的恰恰是遵守所述预定的时间窗口。

[0007] 基于硅烷官能化的聚- α -烯烃的热熔粘合剂组合物已经描述在现有技术中。例如EP 2 075 297 A1公开了热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物除了在25°C下为固体的具有硅烷基团的热塑性聚烯烃之外还包含脂肪酸酰胺。所述热熔粘合剂组合物显示出在聚烯烃上的良好粘附并且因此适合作为用于加工聚烯烃薄膜的层合粘合剂。对于所述组合物发现,尽管在聚烯烃上良好粘附,所述组合物可以从特氟隆非常容易地脱离,因此获得在其制备过程和施用过程中的优点。

[0008] WO 2009/133093涉及热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物具有至少一种在25°C下为固体的硅烷接枝的热塑性聚- α -烯烃和至少一种熔点或软化点在-10和40°C之间的软树脂。相比于常规的硅烷官能化的聚- α -烯烃粘合剂,所述粘合剂的特征在于延长的开放时间以及迅速建立强度。

[0009] WO 2011/023768描述了对应于WO 2009/133093的热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物额外包含极性改性的聚烯烃蜡,特别是以马来酸酐接枝的聚丙烯的形式的聚烯烃蜡。所述组合物被描述成有利于聚乙烯薄膜和聚丙烯薄膜的粘合。

[0010] WO 2011/109605 A1公开了一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含具有硅烷基团的聚- α -烯烃聚合物、软化点为至少120°C的热塑性组分、催化剂和任选的软化点为至少80°C的增粘化合物。相反,WO 2006/131417 A1涉及基于无定形聚- α -烯烃和/或改性的无定形聚- α -烯烃的热熔粘合剂用于重新固定人工草皮制品的用途。WO2006/102957 A2公开了以用于层合塑料薄膜到金属基材上的粘合剂形式的连接剂。WO 03/070851 A1描述了以反应性单组分颗粒形式的基于异氰酸酯官能或硅烷官能的粘合材料和涂布材料的制备和用途。DE10 2008 041 281 A1描述了在非交联状态下具有高软化点和可塑性变形性的基于部分结晶的聚烯烃聚合物的改性聚烯烃,所述改性聚烯烃具有一定份额的全同立构的聚(丙烯)链成分,其中在一个或多个聚合物上接枝一个或多个硅烷,并且描述了聚烯烃的制备及其在粘合剂中或作为粘合剂的用途。EP 0 827 994 A2公开了粘合剂,所述粘合剂包含硅烷接枝的基本上无定形的聚- α -烯烃(所述聚- α -烯烃的特征在于至少一个烯属双键和1至3个直接与硅结合的烷氧基)并且通过水交联。

[0011] 最后,EP 2 336 261 A1描述了热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物除了在25°C下为固体的硅烷接枝的热塑性聚- α -烯烃之外还包含多异氰酸酯和异氰酸酯反应性硅烷的反应产物。异氰酸酯反应性硅烷在此应当精确地具有选自羟基、巯基或氨基的异氰酸酯反应性基团。EP 2 336 261 A1中提及的热熔粘合剂被描述成良好地粘着至极性和非极性基材并且在薄层形式下具有延长的开放时间。尽管如此,其仍然应当相对迅速地建立足够的早期强度并且即使在热条件和湿条件下储存时仍然长时间保持其良好粘附性。

[0012] 这些热熔粘合剂通常能够实现高强度和高热稳定性,并且同样具有极高的初始强度。然而这些热熔粘合剂的问题是极短的开放时间,这不利于其作为无需在此期间的再活化(即再熔化)的层合粘合剂的用途。

[0013] 这些聚烯烃热熔粘合剂通常适合以薄层的形式粘合,然而问题是,其紧接着施涂之后具有低的初始耐热性。这使得所述粘合剂特别不适合用于层合三维成形的构件和热工件。此外在使用所述粘合剂的情况下通常存在的问题在于,其仅具有短的再活化时间。再活化时间意指粘合剂施涂和粘合之间的时间间隔。

[0014] 上述热熔粘合剂还具有的缺点在于,其在固化的过程中剧烈交联,使得其不再能够通过重新热处理而熔化。因此所描述的热熔粘合剂不是传统意义上的热熔粘合剂,而是反应性热熔粘合剂,其与基于聚氨酯的相应的反应性热熔粘合剂相似只能施用一次,但是之后不再能够进一步加工。

[0015] 作为反应性热熔粘合剂的替代品,现有技术中通常使用以物理方式迅速硬化的热熔粘合剂。其首先被施涂在载体材料(例如薄膜或织物)上。通过使热熔粘合剂迅速硬化,预涂布的材料可以堆叠或卷绕。为了实际的粘合,然后需要通过供应热使粘合剂活化。

[0016] 在热熔粘合剂液化或软化之后可以接合待粘合元件。所得的复合体然后必须在工具中伴随施加压力冷却一定时间,使得粘合剂可以建立一定的强度。然后可以除去压力并且从加工工具中取出复合体。

[0017] 然而,常规热熔粘合剂的缺点是其在热条件下的低强度。这造成在实践中必须冷

却工具并且需要长的挤压时间从而建立足够的初始强度。相比于首先用热活化,但是然后必须再次冷却粘合剂的层合,用热的工具进行层合(即以薄层形式粘合大面积基材)在实践中更为有效。然而对于用热工具进行层合而言,需要粘合剂即使在升高的温度下也不过粘,并且因此具有高强度。

[0018] 这两个方案根据应用目的而具有优点,但是需要结合这两个方案优点的特别是基于聚- α -烯烃的热熔粘合剂。

[0019] 发明概述

[0020] 对于特别需要重新熔化热熔粘合剂的应用,因此存在如下需求:提供有效的热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物克服现有技术的缺点并且特别基于烯烃并且因此具有长的再活化时间和高的初始耐热性。本发明的另一个目的在于,提供一种粘合剂,所述粘合剂即使在热条件下仍然具有极高的初始强度,但是可以在极长时间内再活化,即可以在热和压力的作用下重新处于可成状态。

[0021] 出人意料地,通过根据权利要求1所述的热熔粘合剂组合物解决所述问题,所述热熔粘合剂组合物包含

[0022] (a) 至少一种在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃,

[0023] (b) 至少一种在25°C下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃,和

[0024] (c) 至少一种在25°C下增粘的树脂,

[0025] 其中组分(a)的以重量计的含量与其接枝度的乘积 ≤ 0.06 。

[0026] 在所使用的粘合剂组合物中,基本上归因于至少一种在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃的交联度故意保持较低,使得仅可以形成少量的连接。因此,在化学交联之后实现高的初始耐热性,这能够实现本发明的热熔粘合剂在热层合中的不寻常的使用。

[0027] 本发明的其他方面为根据本发明的热熔粘合剂组合物用于粘合特别用于汽车领域的薄膜或纤维材料或者用于制备特别用于建筑领域和拖车(Karavan-)领域的夹心元件的用途。本发明的另一个方面为复合体,所述复合体包括第一基材,第二基材以及施加在其中的根据本发明的热熔粘合剂组合物的层,以及用于制备所述复合体的方法。

[0028] 发明详述

[0029] 在第一方面,本发明涉及热熔粘合剂组合物,所述热熔粘合剂组合物包含

[0030] (a) 至少一种在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃,

[0031] (b) 至少一种在25°C下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃,和

[0032] (c) 至少一种在室温下增粘的树脂,

[0033] 其中组分(a)的以重量计的含量与其接枝度的乘积 ≤ 0.06 。

[0034] 当上文提及组分(a)的以重量计的含量时,意指组分(a)的以整个热熔粘合剂组合物计的重量。当组分(a)例如以整个热熔粘合剂组合物计50重量%的含量包含在热熔粘合剂组合物中时,组分(a)的以重量计的含量为0.5的值。

[0035] 接枝度如下确定:

[0036] 接枝度 (%) = $\frac{\text{接枝支部的量}}{\text{接枝基部的量}} \times 100$

[0037] 接枝支部(Pfropfaufilage)表示侧链,而接枝基部表示主链。

[0038] 接枝度同样通常为百分比数据,所述百分比数据不以本身进行理解,而是对应于其在计算中的实际值进行理解。如果组分(a)例如具有10%的接枝度,则对于计算得到0.1的因数。

[0039] 优选地,在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃为硅烷接枝的聚- α -烯烃。特别优选地,包含硅烷基团的聚- α -烯烃具有70℃至150℃、特别是80℃至120℃和特别优选90℃至110℃的软化温度。在此,软化温度使用环和球法根据DIN EN 1238(日期2011/07)测得。

[0040] 这种包含硅烷基团的聚- α -烯烃是本领域技术人员熟知的。它们例如通过不饱和硅烷(例如乙烯基三甲氧基硅烷)在聚- α -烯烃上的接枝制得。制备硅烷接枝的聚- α -烯烃的详细描述参见例如US 5,994,474和DE 40 00 695 A1。

[0041] 特别适合的在25℃下为固体的包含硅烷基团的聚- α -烯烃的是硅烷接枝的聚乙烯或聚丙烯。

[0042] 其它优选的包含硅烷基团的聚- α -烯烃为硅烷接枝的聚- α -烯烃,其为借助于齐格勒纳塔方法制得的其上接枝硅烷基团的聚- α -烯烃。特别地,其为硅烷接枝的聚乙烯均聚物或聚丙烯均聚物。

[0043] 硅烷接枝的聚- α -烯烃的接枝度有利地大于0.5重量%,特别是大于1.5重量%硅烷,以聚烯烃的重量计。当使用根据齐格勒纳塔方法制得的硅烷接枝的聚- α -烯烃作为硅烷接枝的聚- α -烯烃时,接枝度优选在1和8重量%之间,特别是在1.5和5重量%之间。

[0044] 至少一种在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃在重量份数方面不受相关限制,前提是组分(a)的以重量计的含量与其接枝度的乘积必须 ≤ 0.06 。然而在一个优选的实施方案中,所有包含硅烷基团的聚- α -烯烃在热熔粘合剂组合物中的份额大于40重量%,优选在50和65重量%之间,特别是在50和60重量%之间。如果份额小于40%,则造成显著降低的初始耐热性和同样低的最终耐热性。反之,如果包含硅烷基团的聚- α -烯烃的含量大于65%,则通过再熔化经固化的粘合剂仅可以实现这样的粘度,在所述粘度下只能很困难地保证待粘合基材的充分润湿。

[0045] 如上文所述,对于交联之后的熔化能力来说需要低的交联度,所述低的交联度在根据本发明的组合物中表现为组分(a)的以热熔粘合剂组合物的总重量计的含量与其接枝度的乘积必须 ≤ 0.06 。由上述热熔粘合剂组合物获得的产物的、通过所述参数确定的低交联密度保证了热熔粘合剂在导入热和压力时可以重新液化或者软化并且可加工。

[0046] 被证明有利的是,组分(a)的以重量计的含量与其接枝度的乘积 ≤ 0.04 ,特别是 ≤ 0.025 ,特别优选 ≤ 0.02 。另一方面需要的是,根据本发明的热熔粘合剂组合物具有最小程度的交联,以便其可以具有有利的初始强度和相应的热稳定性。被证明有利的是,组分(a)的以重量计的含量与其接枝度的乘积 ≥ 0.005 ,特别是 ≥ 0.01 。

[0047] 作为热熔粘合剂中包含的组分(b),热熔粘合剂组合物还包含至少一种在25℃下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃。所述聚合物可以为不饱和单体的均聚物或共聚物,所述不饱和单体特别选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯或具有C3-至C12-羧酸的乙烯基酯和(甲基)丙烯酸酯。在本公开的发明范畴内,(甲基)丙烯酸酯表示甲基丙烯酸酯以及丙烯酸酯。特别优选的为乙烯乙酸乙烯酯、无规立构的聚- α -烯烃、聚丙烯和聚乙烯。非常特别优选的为无规立构的聚- α -烯烃。

[0048] 优选地,固体热塑性聚合物具有大于90℃,特别是约120至180℃的软化点。特别优选的在25℃下为固体的热塑性聚合物为富含丙烯的无定形聚- α -烯烃。

[0049] 不具有硅烷基团的热塑性聚合物的分子量Mn优选在约7000至250000g/mol的范围内。

[0050] 优选地,包含硅烷基团的固体聚- α -烯烃与不具有硅烷基团的固体热塑性聚- α -烯烃的重量比例在约1:1至20:1的范围内。特别优选地,重量比例为2.5或更小:1,特别是2.2或更小:1。

[0051] 被证明特别有利的是,不具有硅烷基团的固体热塑性聚合物的份额为约5至40重量%,特别是约20至30重量%,以热熔粘合剂组合物的总重量计。

[0052] 根据本发明的热熔粘合剂组合物还包含至少一种在25℃下增粘的树脂,所述树脂优选具有在60至100℃范围内、特别是在80和100℃之间的熔点或软化点。所述熔点或软化点用环球法根据DIN EN4625 (2006/04) 测得。树脂可以为天然树脂或合成树脂。

[0053] 特别地,这种树脂为选自烃树脂、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚(甲基)丙烯酸酯或氨基树脂的中等分子量至高分子量的化合物。

[0054] 在一个优选的实施方案中,所述树脂为烃树脂,特别是脂族C₅-C₉-烃树脂或芳族改性的C₅-C₉-烃树脂。

[0055] 特别适合作为树脂的是由Cray Valley公司以商标名**Wingtack**[®] 10或**Wingtack**[®] 86销售的脂族C₅-烃树脂。

[0056] 其它合适的树脂例如聚萘烯树脂,例如由美国Arizona Chemical销售的**Silvares**[®] TR A25,松香酯和/或妥尔油松香酯(Tallharzester),例如由美国Arizona Chemical销售的**Silvatac**[®] RE12、**Silvatac**[®] RE10、**Silvatac**[®] R15、**Silvatac**[®] RE20、**Silvatac**[®] RE25或**Silvatac**[®] RE40。

[0057] 其它合适的树脂例如Escorez[™]5040 (Exxon Mobile Chemical)。适合作为树脂的烃树脂例如Picco A10 (Eastman Kodak) 和Regalite R1010 (Eastman Kodak)。

[0058] 所有树脂的份额通常为1至20重量%,特别是5至15重量%,以热熔粘合剂组合物计。

[0059] 此外,被证明特别有利的是,树脂组分与包含硅烷基团的聚- α -烯烃的组分的重量比例小于0.5。优选地,所述重量比例在约0.1和0.35的范围内,特别优选在0.12至0.2的范围内。

[0060] 根据本发明的热熔粘合剂组合物还包含优选至少一种催化剂,所述催化剂促进硅烷基团的反应并且与此伴随的热熔粘合剂组合物的交联。在本发明的范围内被证明有利的是,使用磷酸酯或有机锡化合物,特别是二丁基二月桂酸锡(DBTL)作为催化剂。有利地待使用的磷酸酯例如归因于五氧化二磷与醇的反应的经混合的磷酸单酯、二酯和三酯。对于醇而言有利的是,醇具有在12至24范围内,特别是在16至20范围内的平均链长,因为相应的磷酸酯具有相比于磷酸降低的酸性,因此其对硅烷分解反应的反应性降低。市售获得的磷酸酯催化剂例如为Hordphos MDST。

[0061] 催化剂有利地以大于0.05重量%但是不大于5重量%的量,特别是以在约0.5至2重量%范围内的量包含在热熔粘合剂组合物中。

[0062] 此外,在根据本发明的热熔粘合剂组合物中还可以包含助剂和添加剂,特别是选自如下的那些:填料、增塑剂、助粘剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂和热稳定剂、光学增亮剂、颜料、染料和干燥剂。

[0063] 被证明特别有利的是基本上由如下组成的热熔粘合剂组合物:在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃、至少一种在25℃下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃、增粘树脂,以及任选的树脂、催化剂、任选的紫外线稳定剂和任选的光学增亮剂。

[0064] 本发明的一个特别有利的实施方案由包含如下的组合物组成:50至65重量%的在25℃下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚- α -烯烃、25至35重量%的不具有硅烷基团的固体热塑性聚- α -烯烃、5至15%的在25℃下增粘的树脂、0.1至0.3重量%的催化剂以及0.1至1重量%的紫外线稳定剂和0.001至0.05重量%的光学增亮剂。

[0065] 原则上以常见的、热熔粘合剂领域的技术人员已知的方式和方法进行制备。

[0066] 通过熔化热塑性成分使根据本发明的热熔粘合剂组合物液化。在此,热熔粘合剂组合物的粘度应当适应施用温度。通常地,在粘合剂以可良好加工的形式存在的情况下,施用温度在90至200℃的范围内。在该温度范围内,粘度为约1500至50000mPas。当粘度显著更高时,则难以施用,而当粘度显著低于1500mPas时,粘合剂过稀,使得其在施涂时在其由于冷却而凝固之前从待粘合的材料表面流走。

[0067] 根据本发明的热熔粘合剂组合物一个特别的优点在于,其即使在固化之后也仅具有较低的交联度,使得可以通过热再活化经固化的反应性聚烯烃热熔粘合剂。在此,在导入热时经固化粘合剂足够软,使得可以借助于压力使其流动。

[0068] 根据本发明的热熔粘合剂在此还是储存稳定的并且在常见的施用条件下,特别是在100至200℃的温度范围内,可以良好加工并且在足够长的时间内具有粘度稳定性。这也保证了通过开放辊进行施用。此外,热熔粘合剂用水分迅速和完全地固化而不形成气味,并且即使在厚层施用的情况下仍然不形成气泡。在固化之后热熔粘合剂具有相对高的最终强度和热稳定性以及良好的耐环境影响性。特别地,经固化粘合剂具有极长的“再活化时间”,即可以重新熔化和加工的时间,同时保证极高的初始耐热性。

[0069] 本发明的另一个方面涉及复合体,所述复合体包括

[0070] -第一基材(S1),所述第一基材(S1)包括玻璃、塑料、木材、薄膜、泡沫材料或织物,特别是塑料,

[0071] -如上所述的热熔粘合剂组合物或相应的经交联的热熔粘合剂组合物,以及

[0072] -第二基材(S2),

[0073] 其中热熔粘合剂组合物或经交联的热熔粘合剂组合物设置在第一基材(S1)和第二基材(S2)之间。

[0074] 第二基材(S2),通常也被称为载体,可以为不同类型和性质。基材可以例如由塑料,特别是聚烯烃或ABS,金属,涂漆金属,木材,木材材料,玻璃或纤维材料组成。基材优选为固体成形体。

[0075] 特别地,第二基材(S2)为纤维材料,特别是天然纤维材料。替代性地并且优选地,第二基材(S2)为塑料,特别是聚丙烯。

[0076] 本发明的另一个方面是用于制备如上所述的复合材料的方法。所述方法包括如下

步骤

[0077] (i) 熔化如上所述的根据本发明的热熔粘合剂组合物,

[0078] (ii) 将熔化的热熔粘合剂组合物施涂在第一基材(S1)上,所述第一基材(S1)包括玻璃、塑料、木材、薄膜、泡沫材料或织物,优选塑料,

[0079] (iii) 任选加热第一基材(S1),和

[0080] (iv) 使第二基材(S2)与熔化的热熔粘合剂组合物接触。

[0081] 通过加热薄膜(S1)使其软化并且可以适应载体的几何形状而不会产生皱纹。

[0082] 此处所使用的薄膜(特别在使用聚烯烃薄膜时)可以为具有表面结构的装饰薄膜。可以例如在粘合之前或过程中或之后压印该表面结构。

[0083] 在此特别有利的是,可以将粘合剂组合物直接施涂在薄膜上而无需预先在薄膜上施涂底漆,正如例如聚氨酯分散体粘合剂的情况那样。

[0084] 下文通过实施例阐述本发明。

实施例

[0085] 通过混合各种组分制备包含如下的热熔粘合剂基础制剂:28.5重量份的在25°C下为固体的不具有硅烷基团的热塑性聚 α 烯烃、9.7重量份的在室温下增粘的树脂以及0.15重量份的促进硅烷基团反应的催化剂,和0.5重量份的抗氧化剂。所述混合物以10:90至90:10的重量比例与在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚 α 烯烃(硅烷PA0, Vestoplast 206V)混合。下表1中额外包含的样品1和10 100%由预混合物或由在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚 α 烯烃组成。

[0086] 使用在190°C下的熔体粘度为 25.000 ± 7.000 mPas以及软化温度为161°C的富含丙烯的无定形聚 α 烯烃作为热塑性聚 α 烯烃。在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚 α 烯烃具有以硅烷基团计约3%的接枝度。

[0087] 然后研究各个样品的粘合性能。为此,如下制备样品:

[0088] 将各个粘合剂以100 μ m粘合剂膜的形式施加在TPO-薄膜或织物上。然后在进一步使用之前静置预涂布的织物约1天,从而保证硅烷基团反应完全。然后通过加热再活化粘合剂膜并且与第二基材接触。在重新冷却复合物之后确定滚筒剥离强度。所获得的测量值列于表1中。

[0089] 在试验中发现,随着在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚 α 烯烃的含量的增加,在硅烷基团反应完全之后粘合剂的再熔化非常困难。表1中给出的测量值表示,平均来说使用约60%的包含硅烷基团的聚 α 烯烃的含量实现最好的结果。虽然在具有80至100%的在25°C下为固体的包含硅烷基团的热塑性聚 α 烯烃的粘合剂的情况下有时仍然发现相比于60%的组分改进的滚筒剥离强度,然而在所述组合物的情况下,粘合剂仅具有有限程度的可再熔化性。

[0090]

粘合剂	PP-TPO	ABS-TPO	ABS + Corona-TPO	PP-装饰物	ABS-装饰物	ABS+Corona-a-装饰物	聚苯乙烯载体-装饰物	包含硅烷基团的聚- α -烯烃的以热熔粘剂组合物的总重量计的含量与其接枝度的乘积
100%预混合物	8.8 N/cm	-	-	0.8 N/cm	3.1 N/cm	-	1.5 N/cm	0.0
90%预混合物 + 10%硅烷 PAO	11.8 N/cm	-	-	1.5 N/cm	1.0 N/cm	-	1.5 N/cm	0.003
80%预混合物 + 20%硅烷 PAO	9.8 N/cm	-	-	2.2 N/cm	2.0 N/cm	-	1.4 N/cm	0.006
70%预混合物 + 30%硅烷 PAO	20.8 N/cm	-	-	6.2 N/cm	1.7 N/cm	-	1.4 N/cm	0.009
60%预混合物 + 40%硅烷 PAO	9.1 N/cm	-	-	2.9 N/cm	3.0 N/cm	-	1.4 N/cm	0.012
50%预混合物 + 50%硅烷 PAO	10.1 N/cm	-	-	4.6 N/cm	3.0 N/cm	-	1.3 N/cm	0.015

[0091]

烷 PAO													
40% 预混合 物 + 60% 硅 烷 PAO	15.5 N/cm	2.0 N/cm	4.0 N/cm	6.5 N/cm	3.7 N/cm	3.9 N/cm	1.3 N/cm	0.018					
30% 预混合 物 + 70% 硅 烷 PAO	7.9 N/cm	-	-	1.1 N/cm	0.7 N/cm	-	1.6 N/cm	0.021					
20% 预混合 物 + 80% 硅 烷 PAO	7.8 N/cm	-	-	11.9 N/cm	2.0 N/cm	-	1.3 N/cm	0.024					
10% 预混合 物 + 90% 硅 烷 PAO	17.1 N/cm	-	-	17.2 N/cm	1.5 N/cm	-	2.0 N/cm	0.027					
100% 硅 烷 PAO	20.1 N/cm	-	-	21.8 N/cm	1.4 N/cm	-	1.6 N/cm	0.03					

表 1

[0092] 还制备如上所述的热熔粘合剂基础制剂,其中使用不同的增粘树脂,即软化温度为95°C的Wingtack 95和软化温度为115-123°C的Escorez 1401。

[0093] 然后使所述基础制剂以4:6的比例与包含硅烷基团的聚- α -烯烃 (Vestoplast 206V) 混合。确定所述热熔粘合剂组合物的开放时间 (仍然能够进一步加工的时间间隔) 和粘度。样品的制备如上所述进行。所获得的测量值列于表2中。发现在使用软化温度低于100℃的增粘树脂时获得改进的开放时间。

[0094]

	基础制剂 + Vestoplast 206 V (对照)	基础制剂 + Vestoplast 206 V + Wingtack 95	基础制剂 + Vestoplast 206 V + Escorez 1401
开放时间 (500 μm , 200°C)	50 s	70 s	60 s
180°C 下的粘度, 10 UpM	8.900 mPa·s	8.400 mPa·s	9.200 mPa·s

[0095] 表2

[0096] 以如下方式确定开放时间: 在200℃的温度下在炉中预热各个热熔粘合剂组合物30分钟。同时在200℃的加热板上预热刮刀 (500 μm) 以及用有机硅涂布的纸 (Sicol, B700, 宽度10cm, Laufenberg&Sohn KG)。然后在温度为200℃的加热板上用刮刀分别将20g热熔粘合剂组合物以500 μm 的厚度施涂在经涂布的纸上。然后将所述样品放置在处于室温下的基底上。以规则间隔将窄条纸按压在样品上 (较轻指压) 并且再缓慢除去。重复所述过程, 直至断裂行为由内聚转换成粘性。所述时间点被称为开放时间。

[0097] 为了测量粘度, 在封闭容器中预热各个热熔粘合剂组合物20分钟。为此, 在粘度计 (Brookfield Thermosel) 中在20分钟之内将热熔粘合剂组合物的样品调节至180℃的温度。然后开始粘度测量并且确定在5分钟之后在10转/分钟下得到的粘度值。